No quadro III apresentam-se as características fixadas por esta norma para os vários tipos de gesso nela indicados.

3.2 — Norma Inglesa

B.S. 1191 : 1955 «Gypsum Building Plasters».

Apresentam-se a seguir as prescrições desta norma referentes ao gesso por ela designado por «Plaster of Paris» e definido por: «uma forma de hemihidrato sem qualquer adição retardadora de presa; é manufacturado em diversos tipos para vários usos industriais».

a) — A composição química deve satisfazer às seguintes prescrições, quando se siga o método preconizado pela norma:

— O teor em anidrido sulfúrico, (SO_3), expresso em percentagem, em peso, do gesso tal como é recebido, não deverá ser inferior a 35 %.

— O teor em óxido de cálcio não deverá ser inferior a dois terços do teor em anidrido sulfúrico, em peso.

— Cada um dos teores em sais solúveis de sódio e de magnésio, expressos respectivamente em percentagem de óxido de sódio (Na_2O) e de óxido de magnésio (MgO), referidos ao peso do gesso tal como é recebido, não deverá ser superior a 0,1 %.

— A perda a 400° — 450°C não deverá ser superior a 9 % nem inferior a 4 % em peso, do gesso tal como é recebido.

b) — O resíduo no peneiro BS N.º 14, com 1,204 mm de abertura da malha não deverá ser maior do que 5 % em peso.

c) — As bolachas de gesso endurecido não devem mostrar sinais de desintegração, expansão, crateras, poros ou fissuração, quando sujeitas à acção de vapor saturado à pressão atmosférica.

d) — A resistência à flexão (módulo de rotura) do gesso endurecido não deverá ser inferior a 70 lb/sq in (11,9 kgf/cm²) (¹). Esta resistência é determinada em ensaios de flexão de provetes com 25,4 × 25,4 × 101 mm ensaiados após duas horas de moldados e confeccionados com uma mistura, em peso, de 3 partes de gesso e duas de cal hidratada, de qualidade especificada, amassados com uma quantidade de água correspondente a 70 % do peso dos materiais sólidos secos.

3.3 — Normas Americanas

ASTM C-28-55 — «Standard Specifications for Gypsum Plasters» (²).

Esta norma especifica que o gesso calcinado — «Gypsum Gauging Plaster for Finish Coat» — deverá:

— ter pelo menos 66 % de $CaSO_4 . 1/2\ H_2O$.

— passar totalmente no peneiro ASTM N.º 14 (com 1,41 mm de abertura da malha) e pelo menos 60 % no peneiro ASTM N.º 100 (com 0,149 mm de abertura da malha)

— ter resistência à compressão igual ou superior a 84 kgf/cm²

— fazer presa entre 20 e 40 min, quando não adicionado de retardador.

Não se apresentam as restantes especificações de qualidade desta norma por se referirem a tipos de gessos diferentes dos correntes entre nós.

ASTM C-26-54 — «Standard Methods of Testing Gypsum and Gypsum Products».

A técnica usada na análise química dos gessos estudados foi a indicada por esta norma.

3.4 — Norma Alemã

DIN 1168 März 1955 — Blatt 1 — Baugipse — Begriffe und Kennzeichnung e DIN 1168 März 1955 — Blatt 2 — Stuckgips und Putzgips — Anforderungen, Prüfverfahren und Prüfgeräte.

Entre os vários tipos de gesso definidos por esta norma há dois que se podem assemelhar ao tipo de gesso em estudo:

a) — O gesso para estuque, cozido a baixa temperatura e que só é parcialmente desi-

(¹) — Estes valores não se correspondem ficando a dúvida se a norma fixa 70 lb./sq. in ≃ 4,9 kgf/cm² ou 170 lb./sq. in ≃ 11,9 kgf/cm².

(²) - Esta norma foi posteriormente publicada sob a referência C28 63.

dratado. É utilizado principalmente como aditivo para argamassas de cal para rebocos e para rebocos finos (por exemplo rebocos lisos). É também utilizado para trabalhos de estuque, etc.

b) — O gesso para reboco, cozido a uma temperatura mais alta do que a anterior e que em geral, endurece mais ràpidamente permitindo todavia que a superfície do reboco seja trabalhada durante um longo tempo. É principalmente utilizado para rebocos (de gesso puro, de gesso com areia, de gesso e cal, e de cal e gesso) e para esboços.

No quadro IV indicam-se as características prescritas para estes tipos de gessos.

4 — DETERMINAÇÕES E ENSAIOS REALIZADOS

4.1 — Análise e composição química

No quadro V apresentam-se os resultados obtidos na análise das várias amostras bem como a sua composição química provável. Tanto a análise química como o cálculo da composição provável de cada amostra foram feitos seguindo as prescrições da norma ASTM-C-26-54 (1).

No mesmo quadro indicam-se ainda os teores em sais solúveis de magnésio e de sódio, contidos no gesso, determinados segundo a especificação B. S. 1191 : 1955 e expressos nos respectivos óxidos.

Estes resultados permitem-nos concluir que todas as amostras analisadas satisfazem as especificações de qualidade das normas francesa, inglesa e americana.

QUADRO IV

Características dos gessos prescritas pela norma DIN 1168 — Blatt 2

Características	Gesso para estuque	Gesso para reboco
Finura:		
Resíduo no peneiro de 1.2 mm, % em peso	≤ 0,5	≤ 4
Resíduo no peneiro de 0.2 mm, % em peso	≤ 12	≤ 35
Tempos de presa depois do começo da amassadura:		
Principio de presa, min	8 a 25	≥ 4
Fim de presa, min	20 a 60	≥ 10
Resistência à flexão:		
Depois de seco entre 35° e 40° C, kgf/cm²	≥ 25	≥ 25
Resistência à compressão:		
Depois de seco entre 35° e 40° C, kgf/cm²	≥ 60	≥ 60

(1) Esta norma no que se refere à análise química e calculo da composição, foi substituída posteriormente pela norma ASTM C471 — 61.

QUADRO V

Análise e composição química dos gessos estudados

	N.º de amostra	1 A	2	3	4	5	8	9	10	11
Análise %	Designação	1.ª	Extra	Estuque	Paris	Francês	1.ª	2.ª	1.ª	2.ª
	Humidade a 45° C	0,09	0,70	0,64	0,76	0,87	0,77	1,27	1,22	1,17
	Água combinada Perda a 215-230° C	5,24	6,18	6,10	5,76	6,51	5,68	5,08	5,44	5,72
	Anidrido carbónico CO_2	1,00	1,64	0,42	0,43	0,46	0,54	2,24	1,38	1,55
	Sílica + insolúvel SiO_2 + ins.	0,63	0,69	0,40	0,43	0,29	1,99	3,23	0,50	0,33
	Óxidos de ferro e de alumínio $Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,75	0,28	0,00	0,00	0,00	0,08	0,21	0,33	0,25
	Óxido de cálcio CaO	38,94	37,63	38,04	38,23	38,09	37,90	36,88	37,80	37,63
	Óxido de magnésio MgO	0,37	0,77	vestíg.	0,00	vestíg.	0,36	1,05	0,42	0,86
	Anidrido sulfúrico SO_3	53,77	52,03	53,92	53,77	53,21	54,19	52,00	52,45	52,64
	Cloreto de sódio NaCl	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Composição %	Gesso $CaSO_4 . 2H_2O$	0,00	2,11	0,48	—	3,40	—	—	—	—
	Gesso calcinado $CaSO_4 . {}^1/_2 H_2O$	84,47	92,47	96,76	92,85	93,52	85,88	76,81	82,25	86,49
	Gesso anidro $CaSO_4$	12,13	—	—	4,27	—	5,77	9,40	6,78	2,95
	Carbonato de cálcio $CaCO_3$	1,36	1,82	0,96	0,98	1,05	0,34	2,52	2,09	1,38
	Carbonato de magnésia $MgCO_3$	0,77	1,61	0,00	0,00	0,00	0,75	2,20	0,88	1,80
	Excesso de óxido de cálcio CaO	0,59	0,24	—	0,09	0,30	—	—	—	0,06
	Excesso de anidrido sulfúrico SO_3	—	—	0,28	—	—	0,25	1,26	0,05	—
	Cloreto de sódio NaCl	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Sílica + insolúvel SiO_2	0,63	0,69	0,40	0,43	0,29	1,99	3,23	0,50	0,33
	Óxidos de ferro e de alumínio $Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,75	0,28	0,00	0,00	0,00	0,08	0,21	0,33	0,25
Sais solúveis %	Óxido de magnésio MgO	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Óxido de sódio Na_2O	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01

4.2 — Peso específico e baridade

No quadro VI apresentam-se os valores dos pesos específicos e das baridades das várias amostras dos gessos. Os pesos específicos foram obtidos pelo método do picnómetro, usando-se como líquido a gasolina.

A baridade das amostras foi determinada por pesagem de uma medida cilíndrica com 10 cm de altura e 1 dm^3 de capacidade, cheia com gesso passado através de um funil com crivo. O crivo existente no funil tem furos com cerca de 2 mm de diâmetro.

Verifica-se que o peso específico das várias amostras está compreendido entre 2,55 g/cm^3 e 2,62 g/cm^3 e que a baridade está compreendida entre 512 g/dm^3 e 690 g/dm^3.

4.3 — Finura

4.3.1 — Resíduos de peneiração

Determinaram-se os resíduos não só nos peneiros previstos na norma portuguesa E-369, que são os a seguir indicados:

Peneiros ASTM	Abertura da malha mm
N.º 20	0,841
N.º 40	0,420
N.º 60	0,250
N.º 80	0,177
N.º 100	0,149
N.º 120	0,125

mas também nos peneiros DIN n.º 30 e n.º 70 com 900 e 4900 malhas por cm^2 e com aberturas das malhas de 0,2 mm e 0,090 mm que são correntemente usados para definir as finuras de outros ligantes hidráulicos e ainda nos peneiros ASTM N.º 14 e N.º 16 e AFNOR N.º 27 os quais são prescritos nas normas americanas e francesas para definir a finura dos gessos.

Os resíduos obtidos em cada peneiro estão indicados no quadro VII.

A observação deste quadro mostra que não há interesse em seguir as prescrições na norma E-369 pois a quase totalidade do gesso de todas as amostras passa através do peneiro mais fino. Com efeito, os resíduos das várias amostras no peneiro com 0,125 mm de abertura variam entre 0,2 e 1,6 %, quer dizer, depois de se ter feito passar o gesso através de 6 peneiros fica-se conhecendo a curva granulométrica de 0,2 % a 1,6 % da amostra e continua-se desconhecendo a granulometria dos restantes 99,8 % a 98,4 % que apenas se sabe ser inferior a 0,125 mm.

Acresce que o gesso, mesmo depois de seco, tem bastante dificuldade em ser peneirado, por formar uma película aderente à rede que obstrui as malhas, o que torna o ensaio caro e moroso. Uma única peneiração mecânica (1) de cada amostra, nos seis peneiros especificados, demora cerca de 3 horas a fazer (2).

No quadro VII encontram-se ainda alguns valores incongruentes, que se atribuem, também, à dificuldade existente na peneiração, que conduz a dispersões importantes.

Para verificar esta hipótese fizeram-se 5 determinações dos resíduos nos 6 peneiros, de uma

(1) A norma não define se a peneiração é manual ou mecânica subentendendo-se por isso, que seja manual;

(2) A peneiração manual é ainda muito mais demorada.

QUADRO VI

Peso específico e baridade

N.º da amostra	1 A	2	3	4	8	9	10	11
Designação	1.ª	Extra	Estuque	Paris	1.ª	2.ª	1.ª	2.ª
Peso específico g/cm^3	2,55	2,60	2,60	2,62	2,62	2,60	2,58	2,58
Baridade g/dm^3	560	578	690	548	584	549	563	512

ECONOMIA, RAPIDEZ, SEGURANÇA... NAS REPARAÇÕES DE MOTORES CATERPILLAR

■ Até as reparações gerais são executadas ràpidamente nas nossas oficinas. Uma revisão demora só alguns dias e uma reconstrução completa apenas um pouco mais. É isto possível, graças ao treino Caterpillar dos nossos mecânicos, que descobrem ràpidamente as avarias dos motores e executam reparações de precisão. Além disso, possuem ferramentas especiais, equipamento e peças Caterpillar eficientes, oficinas bem organizadas que possibilitam a execução rápida e perfeita das reparações. Os nossos Clientes obtêm desta forma um serviço rápido, pagam menos e beneficiam de reparações que garantem longa duração.

Contacte a S. T. E. T. e proteja o seu investimento em motores Caterpillar.

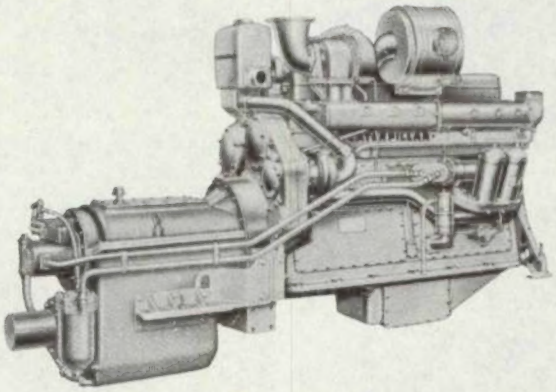
S.T.E.T.

SOC. TÉCNICA DE EQUIPAMENTOS E TRACTORES, S. A. R. L.

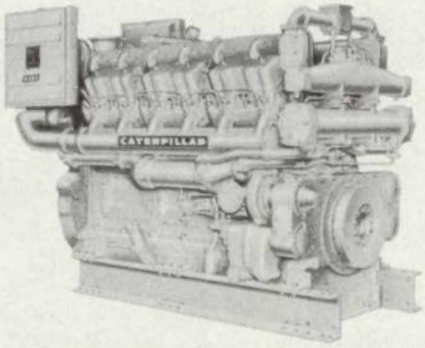
PRIOR VELHO (SACAVÉM) · PORTO · BEJA

Caterpillar e Cat são marcas registadas de Caterpillar Tractor Co.

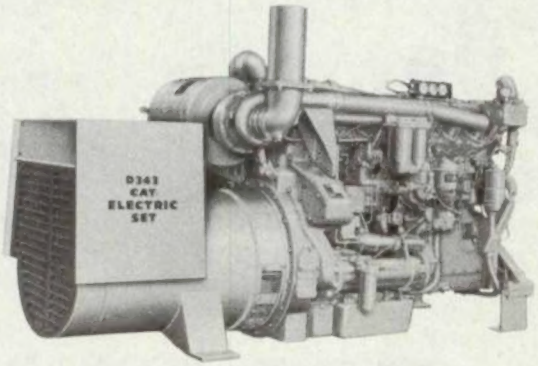
▪ A mais completa linha de motores Diesel...



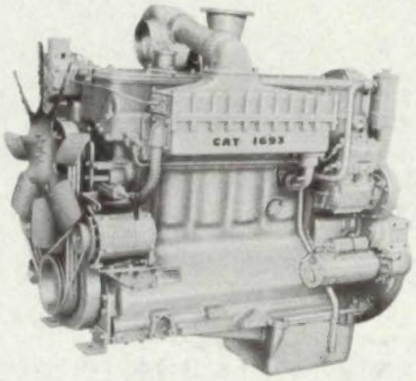
MOTORES MARÍTIMOS
28 MODELOS
de 70 a 1.125 BHP



MOTORES INDUSTRIAIS
28 MODELOS
de 70 a 1.125 BHP



GRUPOS ELECTROGÉNEOS
56 MODELOS
de 35 a 650 kW



MOTORES DE CAMIÃO
8 MODELOS
de 110 a 375 BHP

A
S.T.E.T.
Apartado 1351 – Lisboa

TEC

Desejo receber (SEM COMPROMISSO DA MINHA PARTE):

☐ Literatura sobre motores **CATERPILLAR**
Indicar os modelos _____

☐ A visita de um Delegado de Vendas

NOME OU FIRMA _____
PROFISSÃO OU ACTIVIDADE _____
ENDEREÇO _____
_____

CATERPILLAR

Caterpillar, e Cat são Marcas Registadas da Caterpillar Tractor Co.

RECORTE ESTE CUPÃO E ENVIE-O À S.T.E.T. SEM DEMORA

S.T.E.T.

SOCIEDADE TÉCNICA DE EQUIPAMENTOS E TRACTORES, S. A. R. L.
PRIOR VELHO (SACAVÉM) • PORTO • BEJA

mesma amostra, obtendo-se apenas as seguintes alterações ao quadro VII.

ASTM — N.º 40 — 0,4 → 0,3 %
ASTM — N.º 80 — 1,5 → 1,6 %
ASTM — N.º 120 — 1,7 → 1,6 %

A comparação entre os resíduos de peneiração obtidos e os especificados pelas normas referidas mostra que todas as amostras de gesso estudadas têm resíduos de peneiração muito inferiores aos especificados, concluindo-se, portanto, que a finura dos gessos nacionais é bastante satisfatória.

4.3.2 — Superfície específica Blaine

Para tentar obter por um método menos trabalhoso um valor que exprima a finura de um gesso de modo mais completo do que o obtido com o ensaio de peneiração, recorreu-se à deter-

QUADRO VII

Resíduos de peneiração — %

	N.º da amostra	2	3	4	1 A	6	7	8	9	10	11
	Designação	Extra	Estuque	Paris	1.ª	1.ª	1.ª	1.ª	2.ª	1.ª	2.ª
Resíduos nos peneiros	ASTM — N.º 14 1,41 mm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ASTM — N.º 16 1,2 mm	—	—	—	0,0	—	—	—	—	—	—
	ASTM — N.º 20 0,84 mm	0,0	0,0	0,0	—	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	AFNOR — N.º 30 0,8 mm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ASTM — N.º 30 0,59 mm	—	—	—	0,0	—	—	—	—	—	—
	ASTM — N.º 40 0,42 mm	0,0	0,4	0,0	—	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1
	AFNOR — N.º 27 0,4 mm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ASTM — N.º 50 0,297 mm	—	—	—	0,3	—	—	—	—	—	—
	ASTM — N.º 60 0,25 mm	0,1	1,4	0,1	—	0,5	0,4	0,3	0,3	0,1	0,3
	DIN — N.º 30 0,20 mm	0,2	1,0	0,1	1,3	0,7	1,5	0,5	0,5	0,1	0,5
	ASTM — N.º 80 0,177 mm	0,2	1,5	0,1	—	1,1	0,9	0,8	0,4	0,2	0,5
	ASTM — N.º 100 0,149 mm	0,2	1,3	0,1	2,4	0,5	0,9	0,9	0,4	0,2	0,2
	ASTM — N.º 120 0,125 mm	0,6	1,6	0,2	—	0,9	0,3	0,8	0,6	0,4	0,3
	DIN — N.º 70 0,090 mm	6,8	7,2	1,6	4,1	6,4	7,3	5,4	3,5	1,6	2,2
	ASTM — N.º 200 0,070 mm	—	—	—	5,0	—	—	—	—	—	—

minação da superfície específica com o permeabilímetro de Blaine utilizando a técnica prescrita no Caderno de Encargos Para o Fornecimento e Recepção de Pozolanas ([1]).

Logo nas primeiras tentativas feitas se reconheceu que, após a compactação na célula do aparelho, o gesso ficava solto qualquer que fosse a quantidade de amostra utilizada, o que punha em dúvida os resultados obtidos.

Para corrigir este inconveniente, submeteram-se as amostras a um tratamento preliminar com um retardador de presa, utilizando a técnica indicada por Chassevent ([2]).

A técnica seguida consiste em:

a) — Expor a amostra de gesso ao ar, durante algumas horas, dispondo-a em camada delgada.

b) — Colocá-la na estufa a 55°C, durante 1 hora para eliminar a água livre absorvida.

c) — Retirá-la da estufa e colocá-la num exsicador, para arrefecer até à temperatura ambiente.

d) — Juntar, numa proveta de 100 cm^3, 10 cm de água, uma gota de ácido ortofosfórico concentrado (H_3PO_4) (d = 1,71) e 10 g da amostra de gesso.

e) — Agitar a mistura durante alguns minutos, adicionando-lhe 5 vezes o seu volume de álcool etílico.

f) — Filtrar imediatamente a suspensão através de papel de filtro Prat-Dumas N.° 25 e lavar o provete várias vezes com álcool etílico.

g) — Secar imediatamente em estufa, a cerca de 55°C, o resíduo anteriormente obtido, e deixá-lo arrefecer num exsicador até à temperatura ambiente.

A amostra assim tratada foi utilizada para a determinação da superfície específica Blaine, tendo-se reconhecido que após a compactação se obtinha uma pastilha com as características semelhantes às obtidas com os cimentos.

No quadro VIII apresentam-se as superfícies específicas dos gessos obtidas usando a técnica de preparação da amostra anteriormente descrita.

4.3.3 — **Fluorometria**

No quadro VIII indicam-se, também, em percentagem, as quantidades de partículas de diâ-

([1]) Decreto N.° 42 999, de 1 de Junho de 1960.

([2]) Cf: Chassevent, L. — La Mesure de la Surface Spécifique des Plâtres au Moyen du Perméabilimétre de Blaine — Révue des Matériaux de Construction N.° 565 — Octobre 1962 p. 280.

QUADRO VIII

N.° da amostra	Designação	Percentagem de partículas de diâmetro inferior ao indicado						Superfície específica Blaine (com retardador de presa)
		Sem retardador de presa			Com retardador de presa			
		15 μ	30 μ	45 μ	15 μ	30 μ	45 μ	cm^2/g
2	Extra	42,5	59,5	70	46,2	59,5	72,5	5530
3	Estuque	37,7	61,5	71,7	36,5	60	74,5	5080
4	Paris	64	82,5	88	67,2	81,7	90,5	7520
8	1.ª	48	67,5	78	45	67,4	78,3	6880
9	2.ª	44	10	81	46,8	68,5	78,3	6850
10	1.ª	49	70	85,5	53,3	75	87,1	6730
11	2.ª	46	75	86	54,2	72,8	87,5	7160

metro inferior a 15 μ, a 30 μ, e a 45 μ, obtidas por fluorometria, existentes em cada uma das amostras. Nesta determinação utilizaram-se amostras de gesso tal como foram recebidas e amostras submetidas também ao tratamento preliminar indicado a propósito da determinação da superfície específica.

Verifica-se que os resultados obtidos usando estas duas técnicas operacionais são, em geral, concordantes e que as partículas levam o mesmo tempo a entrar em movimento. Assim a preparação prévia da amostra para este ensaio não oferece vantagens, ao contrário do que acontece na determinação da superfície específica.

Como o fluorómetro disponível estava apenas aferido para cimentos que têm densidade superior à do gesso, houve que corrigir os valores directamente obtidos. Para o efeito, admitiu-se que o movimento das partículas no flurómetro obedece à lei de Stokes, sendo portanto:

$$d^2P = d'^2 P' \text{ e } d' = d\sqrt{\frac{P}{P'}}$$

onde:

d é o diâmetro da partícula de cimento de densidade P,

d' é o diâmetro da partícula de gesso de densidade P'.

Utilizando esta expressão calcularam-se as dimensões das partículas de gesso correspondentes às do cimento com as dimensões acima referidas (15μ, 30μ e 45μ) e traçaram-se para cada amostra às curvas as granulométricas

Destas curvas, obtiveram-se por interpolação gráfica os valores corrigidos das percentagens de partículas de diâmetros inferiores aos valores nominais referidos no quadro.

4.4 — Ensaio de presa

Os tempos de presa das várias amostras de gesso foram determinados pelos processos indicados nas seguintes normas:

— portuguesa I — 319
— francesa NF B 12 — 001
— DIN 1168
— com a agulha de Vicat seguindo a técnica adiante descrita.

Nestes ensaios utilizaram-se pastas de gessos confeccionadas com quantidades de água determinadas também pelos processos indicados nas respectivas normas.

4.4.1 — Quantidade de água de amassadura

Tanto no ensaio de presa como na determinação das tensões de rotura um factor importante a fixar é a quantidade de água de amassadura.

Para calcular esta quantidade de água faz-se prèviamente o ensaio designado pela norma francesa «à flor de água», de «saturação» ou «capacidade de absorção de água» e que a norma portuguesa NP 318 — 1963 (pràticamente uma tradução da norma francesa) chama «Determinação da água de presa». As normas alemãs chamam a este ensaio «Determinação da percentagem de água de amassadura».

No quadro IX apresentam-se os resultados obtidos na determinação da capacidade de absorção de água.

Cada determinação foi feita 7 vezes apresentando-se os valores médios dos 7 resultados e os dos três resultados obtidos eliminando os dois valores mais baixos e os dois mais altos. Verifica-se que estes valores médios são pràticamente iguais. Pelos resultados obtidos julga-se, portanto, que para cada ensaio se devem fazer três determinações.

Nestes ensaios não foi possível utilizar a cáp-

QUADRO IX

Capacidade de absorção de água segundo a norma portuguesa I — 319

N.º da amostra	Designação	Média dos 7 resultados	Média dos 3 resultados centrais	Observações
2	Extra	70,0	70,4	(I) Estas amostras são todas da mesma fábrica.
3	Estuque	74,2	74,1	
4	Paris	74,6	74,4	
1B	1.ª (I)	73,6	74,0	
6	1.ª (I)	71,7	71,4	
7	1.ª (I)	82,0	81,9	Em cada amostra, os dois valores médios diferem por cento menos de 0,5
8	1.ª	77,6	77,7	
9	2.ª	79,6	79,6	
10	1.ª	78,8	78,9	
11	2.ª	86,1	85,7	

QUADRO X

Capacidade de absorção de água de uma amostra de gesso determinada usando várias cápsulas

Cápsulas utilizadas	Valores individuais				Média dos resultados %	Desvio padrão %	Coeficiente de variação %
	M	M_1	M_2	$100 \frac{M}{M_1 - M_2}$			
De plástico	100	300	162,5	72,7	71,9	3,06	4,3
	100	300	170.0	71,4			
	100	300	155,0	70,0			
	100	300	152,0	67,6			
	100	300	168,0	75,8			
	100	300	157,5	70,2			
	100	300	168,0	75,8			
De porcelana	100	300	156,0	69,4	71,7	3,03	4,2
	100	300	161,0	71,9			
	100	300	154,5	68,7			
	100	300	155,0	70,0			
	100	300	170,0	76,9			
	100	300	163,0	73,0			
De vidro	100	300	150,0	66,7	69,3	2,33	3,4
	100	300	152,0	67,6			
	100	300	160,0	71,4			
	100	300	159,0	70,9			
	100	300	153,0	68,0			
	100	300	160,0	71,4			

sula semi-esférica de borracha com 15 cm de diâmetro, por não se ter encontrado no mercado, embora se considere recomendável.

Por isso, experimentou-se usar cápsulas de plástico, de porcelana e de vidro ([1]), tendo-se optado por uma cápsula de porcelana com 14,5 cm de diâmetro e 4,5 cm de flecha por ser a que apresentava características mais de acordo com o especificado pela norma.

Para averiguar a influência da cápsula no resultado do ensaio determinaram-se para uma mesma amostra as capacidades de absorção de água utilizando as várias cápsulas que foi possível adquirir. Os resultados estão indicados no quadro X.

4 4.2 — **Resultados dos ensaios de presa**

No quadro XI apresentam-se os valores de:

— tempos de princípio de presa

— tempos de fim de presa

— tempo de presa ([2])

determinados segundo as prescrições da norma portuguesa I-319, francesa NF B 12-001, e com a agulha de Vicat usando a técnica que se descreve seguidamente.

Como estas grandezas devem ter um sentido físico seria conveniente averiguar quais os valores que, de facto, correspondem, sob o ponto de vista prático, a dois momentos de interesse no processamento do endurecimento do gesso.

Este estudo sai, porém, do âmbito do trabalho agora realizado.

4.4.3 — **Método de ensaio com a agulha de Vicat**

Depois de se ter definido a quantidade de água a utilizar na amassadura da pasta que é igual à capacidade de absorção de água determinada de acordo

([1]) Esta cápsula era cilíndrica, de fundo horizontal, com 15,5 cm de diâmetro e correntemente designada por "cristalizador".

([2]) Considera-se como tempo de presa o intervalo entre os instantes do princípio e do fim da presa.

QUADRO XI

Tempos de presa obtidos pelos métodos especificados nas normas I — 319, NF B 12 — 001, DIN 1168 e usando a agulha Vicat com a técnica de ensaio descrita no n.º 4.4.3

N.º da amostra	Designação	Princípio de presa				Fim de presa				Tempo de presa			
		Norma Portug. I-319	Norma Francesa B 12-001	Norma DIN 1168	Agulha de Vicat	Norma Portug. I-319	Norma Francesa B 12-001	Norma DIN 1168	Agulha de Vicat	Norma Portug. I-319	Norma Francesa B 12-001	Norma DIN 1168	Agulha de Vicat
		min s	min s	min s	min s	min s	min s	min s	min s	min s	min s	min s	min s
2	Extra	14 39	12 17	12 00	13 48	36 05	17 40	30 41	19 41	21 26	5 23	18 00	5 53
3	Estuque	6 37	11 36	15 00	12 52	26 34	20 13	39 30	20 30	19 57	8 37	24 00	7 38
4	Paris	11 39	9 22	15 00	10 13	35 49	16 39	33 05	17 05	24 10	7 17	18 00	6 52
1A 1B	1.ª	—	8 26	*	9 15	—	15 17	*	15 25	—	6 51	*	6 10
6	1.ª	2 30	8 13	*	9 00	20 00	15 10	*	15 57	17 30	6 57	*	6 57
7	1.ª	3 30	10 10	*	9 31	21 00	16 54	*	17 08	18 00	6 44	*	7 37
8	1.ª	11 29	10 24	20 00	10 46	31 42	16 46	34 00	17 52	20 13	6 22	14 00	7 06
9	2.ª	8 30	11 07	16 00	12 19	28 32	17 23	34 00	18 01	20 01	6 16	18 00	5 42
10	1.ª	13 36	6 05	9 00	7 19	38 12	10 19	20 00	9 57	24 36	4 14	11 00	2 38
11	2.ª	6 32	6 49	9 00	8 15	25 32	11 49	18 00	11 49	19 00	5 00	9 00	3 34
	Somatório	78 02	94 29	96 00	103 18	262 26	158 10	208 00	163 25	184 26	63 41	112 00	60 07

Não se efectuaram os ensaios assinalados (*) por à data não se dispor da norma DIN 1168.

com a norma francesa ou a «água de presa» obtida segundo a norma portuguesa I-316 que, como se viu, conduzem aos mesmos resultados, determinaram-se os tempos de presa pelo método de ensaio que se passa a descrever.

— *Aparelhos e utensílios*

a) — Balança para pesagens até 1 kg com limites de erro de $\pm$ 1 g
b) — Proveta com 250 cm^3 de capacidade, graduada em centímetros cúbicos.
c) — Conta-segundos
d) — Aparelho de Vicat [1] munido com uma agulha com 1 mm de diâmetro e com a agulha prescrita na norma inglesa BS 12 : : 1958 — Portland Cement
e) — Molde tronco-cónico especificado na alínea *e*) do n.º 12-2 do Caderno de Encargos para o Fornecimento e Recepção do Cimento «Portland» Normal (C. E. C. P. N)
f) — Cápsula semi-esférica de porcelana com 14,5 cm de diâmetro e 4 cm de flecha
g) — Colher de pau
h) — Colher de pedreiro

— *Preparação dos provetes*

Deitam-se na cápsula de porcelana 100 cm^3 de água destilada medidos a 20 $\pm$ 2°C e junta-se a quantidade de gesso adequada, definida pela determinação da água de amassadura. No momento em que se começa a adicionar o gesso, põe-se o conta-segundos em marcha.

Depois de adicionar o gesso amassa-se a mistura com uma colher de pau, durante 1 min, de modo que a pasta fique homogénea.

Enche-se o molde com esta pasta, sem trepidação nem compactação, rasa-se com o cutelo da colher de pedreiro, a que se imprime um movimento de vaivém e aplana-se a superfície, sem exercer pressão.

— *Determinações*

Determinação do princípio de presa — Seguidamente coloca-se o molde no prato do aparelho de Vicat e desce-se a agulha, com 1 mm de diâmetro, lentamente e sem aceleração. Sobe-se a agulha e retira-se o molde que se conserva no ambiente da sala.

Repete-se sucessivamente esta operação em intervalos de tempo [1] tais que seja possível determinar o momento em que a agulha deixa de penetrar até ao fundo do molde, com erro inferior a $\pm$ 30 s. Neste momento lê-se, no conta-segundos, o período decorrido, que exprime o tempo de princípio de presa.

Determinação do fim de presa — Seguidamente, monta-se no aparelho de Vicat a agulha detectora do fim de presa. Esta agulha está munida, na extremidade inferior, de um anel circular com 5 mm de diâmetro. O fim de presa é atingido quando, ao pousar suavemente a agulha na superfície do provete, o bordo do anel deixa de imprimir a sua marca e se observa apenas a marca da agulha.

Neste momento trava-se o conta-segundos e faz-se uma segunda leitura que corresponde ao tempo de fim de presa.

No quadro XI comparam-se os valores obtidos pelos três métodos já referidos verificando-se que:

— Os resultados obtidos pelo método da norma francesa e com a agulha de Vicat são pràticamente iguais.

— Os resultados obtidos pelo método da norma portuguesa I-319 são bastante diferentes dos obtidos por aqueles dois métodos, pois que:

— o princípio de presa é, em média, cerca de 26 % inferior.

— o tempo de presa é, em média, cerca de 3 vezes superior.

4.5 — Tensões de rotura

As tensões de rotura foram determinadas em provetes confeccionados e ensaiados usando as seguintes técnicas:

— de confecção de provetes prescrita pela norma NF B 12-001 e de ensaio especificada no C. E. C. P. N.
— de confecção de provetes prescrita pela norma BS 1191 : 55 e de ensaio especificada no C. E. C. P. N.
— de confecção de provetes e de ensaio de acordo com a norma DIN 1168 — 1955.

[1] Descrito na alínea *d*), do N.º 13-2 do Caderno de Encargos para o Fornecimento e Recepção do Cimento Portand Normal

[1] Como o gesso tem, em geral, uma presa muito rápida, é preciso, pràticamente, fazer determinações sucessivas.

QUADRO XII

Tensões de rotura determinadas segundo diferentes normas

N.º da amostra	Designação	Tensões de rotura, em kgf/cm²													
		NF B 12 — 001								BS 1191:55		DIN 1168			
		Flexão				Compressão				Flexão	Compressão	Flexão		Compressão	
		2 h	24 h	7 d	28 d	2 h	24 h	7 d	28 d	2 h	2 h	2 h (1)	36 d (2)	2 h (1)	36 d (2)
2	Extra	23	30	21	38	41	41	40	92	13	25	22	33	43	93
3	Estuque	27	23	24	42	56	55	46	117	13	23	22	34	43	73
4	Paris	20	24	20	35	36	42	38	88	14	31	24	37	39	86
1 A 1 B	1.ª	25	28	40	45	52	50	62	97	15	36	—	—	—	—
6	1.ª	25	23	31	48	48	44	62	95	—	—	—	—	—	—
7	1.ª	30	29	42	54	64	67	105	136	—	—	—	—	—	—
8	1.ª	19	18	17	32	30	31	26	72	12	24	22	30	40	65
9	2.ª	17	15	15	35	28	26	25	66	13	24	18	32	31	64
10	1.ª	15	18	15	35	29	28	24	73	15	27	21	34	37	79
11	2.ª	16	15	14	28	27	24	23	66	15	30	18	29	31	71

(1) Ensaio rápido.
(2) Ensaio lento.

Em qualquer dos casos utilizaram-se provetes com as dimensões de 4 × 4 × 16 cm, que são as especificadas pela norma DIN 1168 e habitualmente usados na execução dos ensaios de recepção de cimento portland, prescritos pelo C. E. C. P. N.

A conservação dos provetes a ensaiar de acordo com a norma DIN — ensaio lento — foi feita do modo seguinte:

- manutenção durante 24 h num ambiente a 95 % de humidade relativa.
- condicionamento em sala com uma humidade relativa de 70 %, até peso constante; esta condição foi obtida ao fim de 33 dias.
- secagem durante 48 h entre 35 e 40° C.
- arrefecimento em exsicador até à temperatura ambiente.

Outra série de provetes foi submetida ao ensaio rápido previsto nesta norma, isto é, foi ensaiada 2 horas depois da amassadura e entretanto conservada nas condições ambientes da sala de ensaios.

Os resultados obtidos nos vários ensaios estão indicados no quadro XII.

4.6 — Expansibilidade

As expansibilidades das várias amostras foram determinadas seguindo o método de ensaio prescrito na especificação BS 1195:1955 que é a única das normas referidas em que foi previsto este ensaio.

Com o gesso de cada amostra fizeram-se 6 bolachas, que permaneceram 22 h 30 min em atmosfera condicionada a 20° C e a 95 % de humidade relativa e, depois, foram submetidas, durante 3 h, a um banho de vapor saturado à pressão atmosférica. A sua observação com uma boa luz mostrou que nenhuma das bolachas apresentava sinais de desintegração ou fissuração, nem crateras ou poros, que habitualmente são indício da presença de substâncias expansivas.

5 — CONCLUSÕES

No quadro XIII apresenta-se uma síntese dos

QUADRO XIII

Posição das amostras estudadas em face das normas consideradas

Fábrica	Designação	Norma francesa NF B 12-001						
		Gesso para aglomerados						
		Resíduo de peneiração no peneiro N.º 30 (0,8 mm) %	Tempos de presa min		Tensões de rotura por flexão kgf/cm²			
			Princípio	Fim	2 h	24 h	7 d	28 d
		Valores especificados						
		Grosso < 20 Fino < 2	< 10	< 30	≥ 18,75	≥ 30,00	≥ 33,75	≥ 37,50
B	Extra	+	—	+	+	+	—	+
C	Estuque	+	—	+	+	—	—	+
D	Paris	+	+	+	+	—	—	—
A (²)	1.ª	+	+	+	+	—	+	+
F	1.ª	+	+	+	+	—	—	—
	2.ª	+	—	+	—	—	—	—
G	1.ª	+	+	+	—	—	—	—
	2.ª	+	+	+	—	—	—	—

Notas referentes ao Quadro XIII e sua «Continuação».

O sinal + indica que os valores determinados satisfazem ao especificado e o sinal — que não satisfazem.

(¹) — Não se realizaram ensaios.

(²) — Considerou-se como valor representativo o valor médio das amostras ensaiadas

CONSTRUÇÕES TÉCNICAS, LDA.

PRAÇA DO MUNICÍPIO, 13-3.º — LISBOA 2 • TEL. 36 65 06

SONDAGENS • FUNDAÇÕES
TRABALHOS MARÍTIMOS
PONTES E ESTRUTURAS

EMPRESA TERMOELÉCTRICA PORTUGUESA

Chaminé de betão armado com 100 metros de altura

Execução de CONSTRUÇÕES TÉCNICAS, LDA.

A Imperial Chemical Industries (Portugal) S.A.R.L. foi constituida em 1965 a fim de assegurar a expansão neste país das actividades da Imperial Chemical Industries Ltd. e consequentemente alargar a gama dos produtos da ICI empregados pela indústria portuguesa. A ICI é a maior fabricante de produtos químicos da Europa que compreendem mais de 12.000 substâncias químicas e materiais afins e são vendidos em todo o mundo. 12.000 investigadores estão constantemente empenhados na evolução de novos e cada vez melhores produtos e processos para apressar o progresso nas muitas indústrias que a ICI serve. Os produtos da ICI têm a mais alta reputação em todo o mundo, não sòmente pelas suas qualidades intrínsecas mas também por uma assistência técnica de primeira ordem, à disposição dos clientes.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES / PORTUGAL / S.A.R.L.

A Imperial Chemical Industries (Portugal) S.A.R.L. põe ao alcance de quantos empreguem os seus produtos os serviços técnicos da ICI, que dispõe de especialistas versados não sòmente em todos os problemas da indústria química em geral, mas também nos das indústrias dos seus clientes.

Alguns dos produtos na gama da Imperial Chemical Industries (Portugal) S.A.R.L.:

Produtos químicos orgânicos e inorgânicos
Catalizadores · Solventes
'Alfloc'—produtos para tratamento de águas
'Trisec'—aditivo para secagem de metais
'Cereclor'—plastificantes secundários
'Winnofil'—cargas para borracha e tintas
'Alloprene'—borracha clorada
Pergamoides e telas de plástico
Cartuchos de caça 'Eley'
Corantes e produtos auxiliares · Pigmentos
'Terylene' e 'Crimplene'—fibras de poliester
Nylon 6.6 · 'Ulstron'—fibra de polipropileno
'Ortix'—material sintético para o fabrico de calçado
Isocianatos para espumas rígidas e flexíveis e revestimentos
Silicones · Produtos químicos para borracha
'Butakon'—borracha de estireno e acrilonitrilo
'Perspex'—chapa acrílica
'Diakon'—polímeros acrílicos
'Alkathene'—polietileno
'Maranyl'—nylon para injecção e extrusão
'Mouldrite'—pós de moldar de urea-formol
'Corvic' e 'Welvic'—polímeros e composições de PVC
'Melinex'—filme de poliester
Metais raros IMI* : titânio e zircónio
*Imperial Metal Industries Ltd.—uma companhia subsidiária da ICI
'Tioxide'**—dióxido de titânio
**British Titan Products Co. Ltd.—uma companhia associada da ICI
Produtos para protecção de plantas
'Arcton'—gáses para refrigeração e aerosóis

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES /PORTUGAL/S.A.R.L.

Para informações complementares sobre estes produtos e as suas aplicações é favor escrever ou telefonar para:

Imperial Chemical Industries (Portugal) S.A.R.L.
(Companhia subsidiária da
Imperial Chemical Industries Ltd., London, England)
R. Filipe Folque No. 2-1°
Lisboa. Telef: 53 8995

PRP 184A

BETÃO PRONTO

LIZ

BETÃO FORNECIDO NO LOCAL DA OBRA, COM A COMPOSIÇÃO REQUERIDA E NA HORA EXACTA EM QUE FOR PEDIDO

UM PRODUTO DAS CENTRAIS DE BETÃO

DA

EMPREZA DE CIMENTOS DE LEIRIA

1.° CENTRAL — AV. INFANTE D. HENRIQUE, LOTE 572
2.° CENTRAL — RUA B — QUINTA DO PAIZINHO — (CARNAXIDE)
TELEFS.: 389796-380031-380032

850 esc.

CARACTERÍSTICAS: Tubo de aço, articulado em qualquer posição, várias inclinações, fàcilmente transportável, não ocupa espaço quando fechado, prancheta de 1,20 X 0,80 de madeira, em tela. Pintura de estufa.

Em exposição, outros modelos de madeira e metálicos e todo o material para desenho

J. J. SILVA & IRMÃO, LDA.

rua silva carvalho 232-b · lisboa · telefone 652750 / 680671

válvulas electromagnéticas

Manómetros
Pirómetros eléctricos
Redutores de pressão
Termómetros
Termostatos
Válvulas para ar e gases

PRODUÇÃO NACIONAL
AO NÍVEL INTERNACIONAL

MEC - FÁBRICA DE APARELHAGEM INDUSTRIAL, LDA.
SANTA IRIA DE AZÓIA — TEL. 259 140 / 159

- FILIAL em LISBOA: Rua D. Estefânia, 151 C
- FILIAL no PORTO: Rua Fernandes Tomaz, 233

TELEFS. 53 59 32 / 5 40 66

QUADRO XIII — (Continuação)

Fábrica	Designação	Norma francesa NF B 12-001							
		Gesso grosseiro de construção							
		Resíduos de peneiração %		Tempos de presa min		Tensões de rotura por flexão kgf/cm²			
		Peneiro n.º 30 (0,8 mm)	Peneiro n.º 27 (0,4 mm)	Princípio	Fim	2 h	24 h	7 d	28 d
		Valores especificados							
		≥ 5 ≤ 20	< 50	≥ 2 ≤ 15	≥ 10 ≤ 40	$\geq 7,5$	$\geq 15,00$	$\geq 22,50$	$\geq 30,00$
B	Extra	—	+	+	+	+	+	—	+
C	Estuque	—	+	+	+	+	+	—	+
D	Paris	—	+	+	+	+	+	—	+
A (²)	1.ª	—	+	+	+	+	+	+	+
F	1.ª	—	+	+	+	+	+	—	+
	2.ª	—	+	+	+	+	+	—	+
G	1.ª	—	+	+	+	+	+	—	+
	2.ª	—	+	+	+	+	+	—	—

QUADRO XIII — (Continuação)

Fábrica	Designação dos gessos ensaiados	Norma francesa NF B 12-001							
		Gesso fino de construção							
		Resíduos de peneiração %		Tempos de presa min		Tensões de rotura por flexão kgf/cm²			
		Peneiro n.º 30 (0,8 mm)	Peneiro n.º 27 (0,4 mm)	Princípio	Fim	2 h	24 h	7 d	28 d
		Valores especificados							
		< 2	< 18	≥ 2 ≤ 15	≥ 10 ≤ 40	$\geq 11,25$	$\geq 18,75$	$\geq 26,25$	$\geq 33,75$
B	Extra	+	+	+	+	+	+	—	+
C	Estuque	+	+	+	+	+	+	—	+
D	Paris	+	+	+	+	+	+	—	+
A (²)	1.ª	+	+	+	+	+	+	+	+
F	1.ª	+	+	+	+	+	—	—	—
	2.ª	+	+	+	+	+	—	—	+
G	1.ª	+	+	+	+	+	—	—	+
	2.ª	+	+	+	+	+	—	—	—

QUADRO XIII — (Continuação)

Fábrica	Designação	Norma francesa NF B 12-001									
		Gessos de moldar e especiais									
		Resíduos de peneiração %		Composição química		Tempos de presa min.		Tensões de rotura por flexão kgf/cm²			
		Peneiro N.º 24 (0,2 mm)	Peneiro N.º 21 (0,1 mm)	SO_3 %	água combin. %	Princípio	Fim	2 h	24 h	7 d	28 d
		Valores especificados									
		< 5	< 15	> 45	< 8,5	> 3 < 30	> 15 < 60	≥ 22,50	≥ 37,50	≥ 40,25	≥ 45,00
B	Extra	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
C	Estuque	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—
D	Paris	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
A (²)	1.ª	+	+	+	+	+	+	+	—	+	+
F	1.ª	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
	2.ª	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
G	1.ª	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
	2.ª	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—

QUADRO XIII — Continuação

Fábrica	Designação	Norma americana ASTM C-28-55			
		Gesso para a camada de acabamento			
		Composição química $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ %	Resíduos de peneiração %		Tensões de rotura por compressão kgf/cm²
			Peneiro N.º 14 (1,41 mm)	Peneiro N.º 100 (0,149 mm)	
		Valores especificados			
		≥ 66	0,0	≥ 40	≥ 84
B	Extra	+	+	+	(¹)
C	Estuque	+	+	+	(¹)
D	Paris	+	+	+	(¹)
A (²)	1.ª	+	+	+	(¹)
F	1.ª	+	+	+	(¹)
	2.ª	+	+	+	(¹)
G	1.ª	+	+	+	(¹)
	2.ª	+	+	+	(¹)

resultados obtidos neste estudo. Verifica-se que, de um modo geral, os nossos gessos para a construção civil, satisfazem grande parte das prescrições contidas nas normas estrangeiras referentes a gessos utilizados para fins análogos, nomeadamente :

— de finura e de tempo de presa da norma francesa N F B-12-001, apresentando todavia por vezes, resistências inferiores às exigidas ;
— de composição química e de finura da norma americana ASTM C 28 — 55 referente à qualidade do gesso aplicado na camada de acabamento. Deve notar-se porém, que não se determinaram os tempos de presa e as resistências segundo esta norma ;
— todas as prescrições da norma inglesa BS 1191-1955, referente ao gesso de Paris ;
— todas as prescrições da norma alemã DIN 1168, referente aos gessos para estuque e para reboco.

Do estudo feito parece inferir-se ainda que, sob o ponto de vista de qualidade, os gessos nacionais

QUADRO XIII — (Continuação)

Fábrica	Designação	Norma inglesa BS 1191:1955							
		Gesso de Paris							
		Composição química %					Resíduos de peneiração no peneiro N.º 14 (1,204 mm) %	Tensões de rotura por flexão kgf/cm²	Expansibilidade
		SO_3	CaO	Sais solúveis MgO	Sais solúveis Na_2O	Perda a 400-450° C.			
		Valores especificados							
		≥ 35	$\geq 2/3\ SO_3$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$	≥ 4 ≤ 9	≤ 5	$\geq 11,9$	Ausência de defeitos
B	Extra	+	+	+	+	+	+	+	+
C	Estuque	+	+	+	+	+	+	+	+
D	Paris	+	+	+	+	+	+	+	+
A (²)	1.ª	+	+	+	+	+	+	+	+
F	1.ª	+	+	+	+	+	+	+	+
	2.ª	+	+	+	+	+	+	+	+
G	1.ª	+	+	+	+	+	+	+	+
	2.ª	+	+	+	+	+	+	+	+

QUADRO XIII — (Continuação)

Fábrica	Designação	Norma alemã DIN 1168-Blatt 2					
		Gesso para estuque					
		Resíduos de peneiração %		Tempos de presa min		Tensões de rotura kgf/cm²	
		Peneiro N.º 5 (1,2 mm)	Peneiro N.º 30 (0,2 mm)	Princípio min	Fim min	Por flexão	Por compressão
		Valores especificados					
		$\leq 0,5$	≤ 12	8 a 25	20 a 60	≥ 25	≥ 60
B	Extra	+	+	+	+	+	+
C	Estuque	+	+	+	+	+	+
D	Paris	+	+	+	+	+	+
A (²)	1.ª	+	+	(¹)	(¹)	(¹)	(¹)
F	1.ª	+	+	+	+	+	+
	2.ª	+	+	+	+	+	+
G	1.ª	+	+	+	+	+	+
	2.ª	+	+	+	+	+	+

QUADRO XIII — (Continuação)

Fábrica	Designação	Norma alemã DIN 1168-Blatt 2					
		Gesso para reboco					
		Resíduos de peneiração %		Tempos de presa min		Tensões de rotura kgf/cm²	
		Peneiro N.º 5 (1,2 mm)	Peneiro N.º 30 (0,2 mm)	Princípio	Fim	Por flexão	Por compressão
		Valores especificados					
		≤ 4	≤ 35	≥ 4	≥ 10	≥ 25	≥ 60
B	Extra	+	+	+	+	+	+
C	Estuque	+	+	+	+	+	+
D	Paris	+	+	+	+	+	+
A (2)	1.ª	+	+	(1)	(1)	(1)	(1)
F	1.ª	+	+	+	+	+	+
	2.ª	+	+	+	+	+	+
G	1.ª	+	+	+	+	+	+
	2.ª	+	+	+	+	+	+

seriam aceites nos mercados de alguns países estrangeiros tècnicamente mais evoluídos.

É, no entanto, fundamental averiguar a constância de qualidade dos nossos produtos o que só se poderá fazer por meio de ensaios sistemáticos de amostras colhidas no mercado periòdicamente, como se vem fazendo para os cimentos desde 1953.

Os resultados assim obtidos seriam também de grande utilidade ao elaborar-se no futuro uma norma de qualidade que se reputa indispensável.

Deve ainda notar-se que as características a exigir aos gessos nacionais devem ser tais que assegurem um bom comportamento em cada uma das suas aplicações, em especial no que se refere aos estuques que constituem a príncipal aplicação deste material na construção civil.

Como esse comportamento depende não só da qualidade do gesso utilizado e dos factores mencionados na secção 1 — Introdução, mas também da técnica de execução dos trabalhos, a qual varia de país para país, julga-se não ser conveniente adoptar prescrições de normas estrangeiras sem, prèviamente se proceder a um estudo cuidadoso que permita relacionar a influência dos diferentes parâmetros referidos, no comportamento dos estuques, que, como foi dito, é bastante deficiente.

VIDA ESCOLAR E ASSOCIATIVA

C. D. U. 545.2

BASES TEÓRICAS DA QUELATOMETRIA — I *

por J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
Doutor em Eng.ª Quím. Ind. (I. S. T.)
Doutor em Química (Oxford)

RESUMO

No presente trabalho expõem-se sucintamente os princípios teóricos da quelatometria, cujo conhecimento se considera indispensável para uma correcta interpretação dos factos experimentais e para o eventual estabelecimento de novos métodos em bases cientìficamente seguras e intelectualmente satisfatórias.

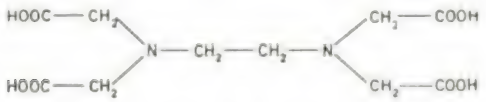
Nesta primeira parte discute-se a utilização de constantes de estabilidade condicionais, a selecção de indicadores metalocrómicos, a realização de titulações consecutivas e a sequestração de interferentes.

1 — INTRODUÇÃO

A possibilidade de utilização de complexantes na análise quantitativa deu origem a um desenvolvimento de técnicas e métodos que é certamente ímpar na história da Química Analítica; não obstante, a teoria sobre a qual assentam estas novas técnicas e métodos só há poucos anos começou a ser estruturada e ainda hoje a bibliografia pertinente é bastante restrita, não se encontrando qualquer tratamento adequado nos livros de texto escolares mais recentes.

Esta circunstância justifica o presente trabalho, realizado com intuitos didáticos, em que se examinam sucintamente os princípios teóricos da quelatometria, cujo conhecimento é indispensável para uma correcta interpretação dos factos experimentais e para o eventual estabelecimento de novos métodos em bases cientìficamente seguras e intelectualmente satisfatórias.

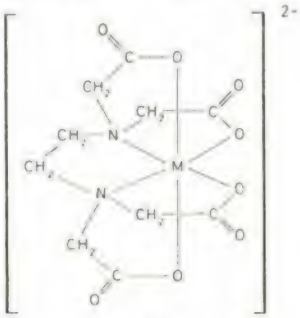
Os complexantes mais utilizados na análise quantitativa são os ácidos poliaminocarboxílicos («complexonas»), dos quais o exemplo mais representativo é o ácido 1, 2-diaminoetano tetracético, correntemente designado por ácido etilenodiamino-tetracético ou, abreviadamente, por EDTA (I)



I

Ácido 1, 2-diaminoetano tetracético

Estas substâncias são ligandos polidentados e coordenam-se aos iões metálicos por intermédio dos seus átomos de azoto e alguns dos átomos de oxigénio, formando anéis de 5 ou 6 membros, conforme se indica para o caso do EDTA com um ião bivalente M^{2+} — (II).



II

Complexo do ião M^{2+} com o ácido 1, 2-diaminoetano tetracético

O ião metálico é assim bloqueado como uma presa pelas tenazes dos crustáceos, pelo que estes ligandos se designam habitualmente por «agentes quelantes» e os seus complexos por «quelatos» (do grego χηλή que significa «pinça» ou «tenaz»).

Os anéis formados designam-se por «anéis de quelação» e os métodos analíticos em que se

* Lição proferida no concurso para provimento do lugar de Professor Catedrático de Química Analítica do Instituto Superior Técnico.

utilizam estes complexantes referem-se como «métodos quelatométricos»; ao ramo da química analítica em que se estudam os princípios e as aplicações destes métodos dá-se, assim, o nome de «quelatometria».

Os primeiros trabalhos efectuados com os ácidos poliaminocarboxílicos datam de 1936 e devem-se a investigadores da I. G. Farbenindustrie, sendo curioso notar que o interesse nestas substâncias por parte desta grande firma, derivava já do conhecimento da sua acção sobre a «dureza» das águas. Os produtos não parecem ter tido, porém, divulgação comercial e durante alguns anos foram apenas objecto de estudos académicos, com índole preparativa, devidos especialmente a BRINTZINGER, a PFEIFFER e aos seus colaboradores, que constituiram núcleos de investigação muito activos naquela época.

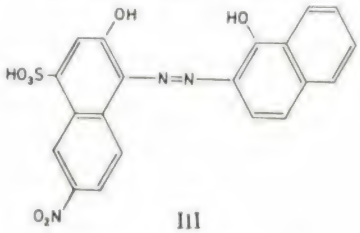
Estes autores não se aperceberam, porém, das possibilidades analíticas daquelas substâncias e foi SCHWARZENBACH, professor da Technische Hochschule de Zürich que estudando as suas reacções com iões metálicos em solução aquosa e determinando as respectivas constantes de equilíbrio, anteviu, pela primeira vez, as enormes possibilidades dos ácidos poliaminocarboxílicos como reagentes para a determinação volumétrica de metais. Decorria então a Primavera de 1945.

A principal dificuldade que se opunha à concretização prática desta ideia era a inexistência de um método adequado para determinar o ponto de equivalência naquelas determinações volumétricas, mas a solução foi encontrada um ano mais tarde e, ao que se diz, casualmente, pelo mesmo investigador.

Com efeito, ao lavar algum material de vidro que continha vestígios de um còrante vulgar, a murexida, SCHWARZENBACH verificou que aquela substância mudava de cor em contacto com a água. Movido pela curiosidade, investigou o fenómeno e verificou que o ião Ca^{2+}, presente na água, reagia com a murexida, formando um complexo de cor diferente da deste composto. Relacionando este comportamento com o dos indicadores de neutrimetria, não tardou SCHWARZENBACH a tirar dele o devido proveito, propondo a murexida como o primeiro indicador químico para detectar o ponto de equivalência em titulações quelatométricas (1946).

Até que ponto os factos corresponderam exactamente ao que acima se relata, só o próprio SCHWARZENBACH poderá esclarecer; no entanto, não devem ter sido estranhas ao processo de descoberta as observações de um outro químico suiço, C. BRENNER, por coincidência também professor na Technische Hochschule de Zürich, acerca de reagentes metalocrómicos para os metais alcalino-terrosos (1920).

Seja como for, a atenção dos químicos só foi despertada após um novo trabalho de SCHWARZENBACH, publicado em Abril de 1948, em que se propunha um novo método de determinação da dureza das águas por titulação directa de cálcio e magnésio, utilizando-se EDTA como titulante e um novo indicador — o Negro de Eriocromo T (III) — para detectar o ponto final da reacção.



III

Negro de Eriocromo T

Este método em breve disfrutou de tremenda popularidade, substituindo por completo nos laboratórios de análise o velho processo de determinação da dureza por titulação com uma solução alcoólica de sabão.

A partir deste estudo multiplicaram-se as investigações sobre o EDTA e compostos análogos; em pouco mais de uma dezena de anos publicou-se cerca de um milhar de artigos sobre estas substâncias e suas aplicações e a quelatometria tornou-se um método clássico nos laboratórios de análise química, suplantando outros métodos até então considerados de primeira escolha.

Actualmente, quase todos os elementos podem ser doseados directa ou indirectamente por métodos quelatométricos com uma segurança que poucos outros métodos podem garantir.

Na figura 1 localizam-se estes elementos no Quadro Periódico, envolvendo num traço cheio os que se podem determinar directamente e num ponteado os que se determinam indirectamente, através de um outro elemento que forme um composto fàcilmente isolável com um radical derivado do primeiro

Os factos indicados levam-os a inquirir as razões de tão espectacular sucesso e conduzem-nos assim ao capítulo seguinte deste trabalho.

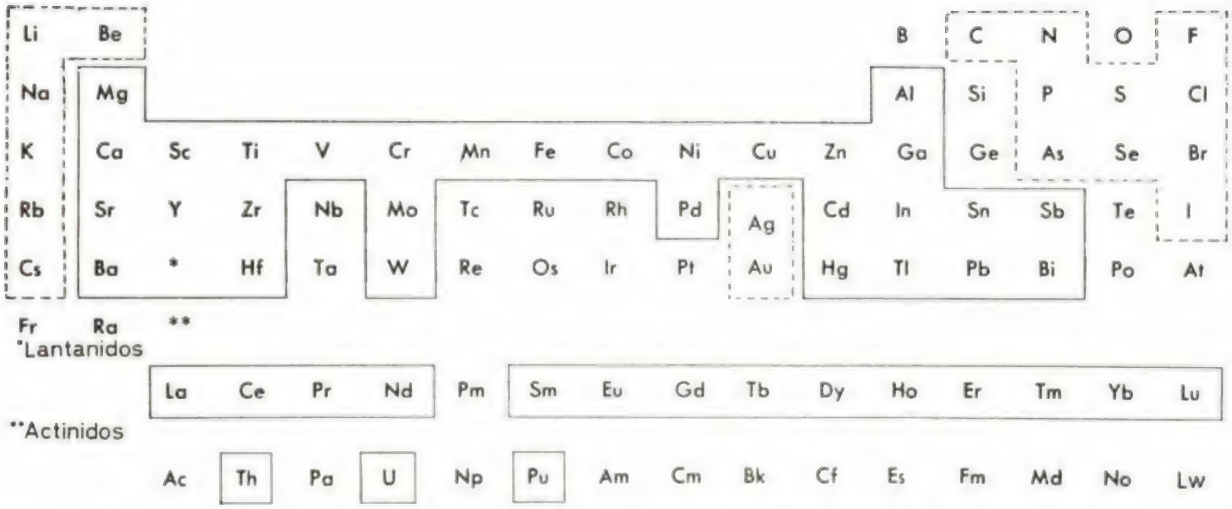


Fig. 1 — Localização dos elementos que podem ser doseados directa ou indirectamente por processos quelatométrico

2 — A UTILIZAÇÃO DE COMPLEXANTES EM MÉTODOS TITULOMÉTRICOS

Para que se possa utilizar uma determinada reacção como base de um método titulométrico, devem ser obedecidos três requisitos: primeiro, a reacção deve ser rápida; segundo, a reacção deve ser «analìticamente quantitativa» e terceiro, o ponto de equivalência na titulação deve ser bem definido e fàcilmente detectável.

As reacções de neutralização que, em solução aquosa, se podem reduzir ao esquema

$$H_3O^+ + HO^- \rightleftarrows 2\,H_2O$$

$$\text{sendo } K = 10^{14}$$

constituem um exemplo elucidativo; na verdade, estas reacções são pràticamente instantâneas (para efeitos analíticos), são pràticamente quantitativas, dado que a constante de equilíbrio K é bastante elevada, e existem métodos excelentes para a determinação do ponto de equivalência, respondendo às variações da concentração hidrogeniónica.

Ora as reacções de complexação podem também considerar-se reacções ácido-base (no sentido de Lewis) e deverão portanto, em princípio, poder servir de base a processos titulométricos.

Por exemplo, a reacção

$$Cu^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftarrows [Cu\,(NH_3)_4]^{2+}$$

$$K = 10^{12,6}$$

é rápida e pràticamente quantitativa; por outro lado, com vistas à detecção do ponto de equivalência na titulação do cobre com a amónia, poderíamos seguir potenciomètricamente a variação da concentração do ião Cu^{2+} ou fotomètricamente, a variação da concentração do complexo $[Cu\,(NH_3)_4]^{2+}$.

Acontece porém que isso não dá qualquer resultado prático de interesse, por virtude de um fenómeno inevitável nas reacções de complexação com ligandos monodentados: a formação gradual de complexos ML, ML_2, ..., ML_n, que coexistem em equilíbrio lábil com M e com L.

Assim, a constante de equilíbrio acima indicada é aparente, na medida em que tratando-se de uma constante «global», não dá informação alguma sobre os equilíbrios intermédios que condicionam logo de início a concentração de ião metálico livre em solução.

Para o exemplo indicado, tem-se, realmente

$$Cu^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Cu\,(NH_3)]^{2+} \quad K_1 = 10^{4,1}$$
$$[Cu\,(NH_3)]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Cu\,(NH_3)_2]^{2+} \quad K_2 = 10^{3,5}$$
$$[Cu\,(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Cu\,(NH_3)_3]^{2+} \quad K_3 = 10^{2,9}$$
$$[Cu\,(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Cu\,(NH_3)_4]^{2+} \quad K_4 = 10^{2,1}$$
$$\beta_4 = 10^{12,6}$$

para $T = 25{,}0\,^{\circ}C$ e $\mu = 0{,}1\ M\ (KNO_3)$

Deste modo não se obtém um ponto de equivalência nítido para a reacção do cobre com a amónia porque os valores das constantes de equilíbrio parciais são baixos e semelhantes. Após as primeiras adições de titulante formam-se todas as espécies de complexos em equilíbrio en-

tre si e as variações subsequentes não são muito acentuadas — v. figura 2.

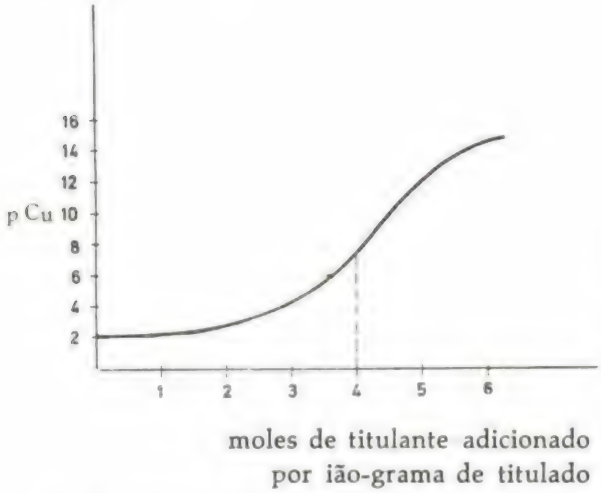


Fig. 2 — Variação da concentração do ião Cu^{2+} na titulação com amónia

A titulação com complexantes monodentados só é, assim, viável quando as constantes de equilíbrio parciais forem, já de si, bastante elevadas; actualmente, apenas num caso ainda se pratica uma determinação com base numa reacção deste tipo: a do cianeto com o ião Ag^+, correspondendo à formação do complexo $[Ag(CN)_2]^-$ segundo o esquema

$$Ag^+ + 2\,CN^- \rightleftarrows [Ag(CN)_2]^- \quad \beta_2 = 10^{21}$$

A constatação das dificuldades que se deparam ao uso de ligandos monodentados sugere, como primeira solução para o problema, a utilização de ligandos polidentados, pois não só os seus complexos são bastante mais estáveis, como não formam espécies intermédias a complicar a reacção base do processo.

Suponhamos, por exemplo, que em vez da reacção

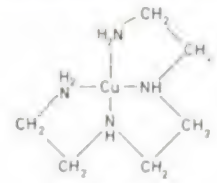
$$Cu^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

utilizávamos a seguinte:

$$Cu^{2+} + 1\ \text{trien} \rightleftarrows [Cu(\text{trien})]^{2+}$$

em que «trien» é a abreviatura da trietilenotetramina, ligando tetradentado equivalente a quatro moles de amoníaco ligadas entre si por grupos $-CH_2-CH_2-$.

O complexo resultante terá a configuração (IV)



IV

Complexo do ião Cu^{2+} com a trietilenotetramina

mas o mais curioso é que a constante de equilíbrio da reacção de formação correspondente é $K = 10^{20,5}$, muitíssimo superior à constante de formação global do complexo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ que é $\beta_4 = 10^{12,6}$.

Este aumento espectacular da constante de estabilidade dos complexos designa-se por «efeito de quelação» e mede-se pela diferença

$$E\,Q. = \log K - \log \beta_4$$

que neste caso é 7,9.

A origem deste efeito é normalmente atribuída a uma favorável variação entrópica nas reacções de formação dos quelatos, devido a um aumento do número de partículas livres na solução e à maior probabilidade de coordenação dos ligandos multidentados em termos de livre percurso médio em solução dos átomos doadores.

De facto tem-se, no primeiro caso

$$Cu(H_2O)_4^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4\,H_2O \qquad \Delta = 0$$

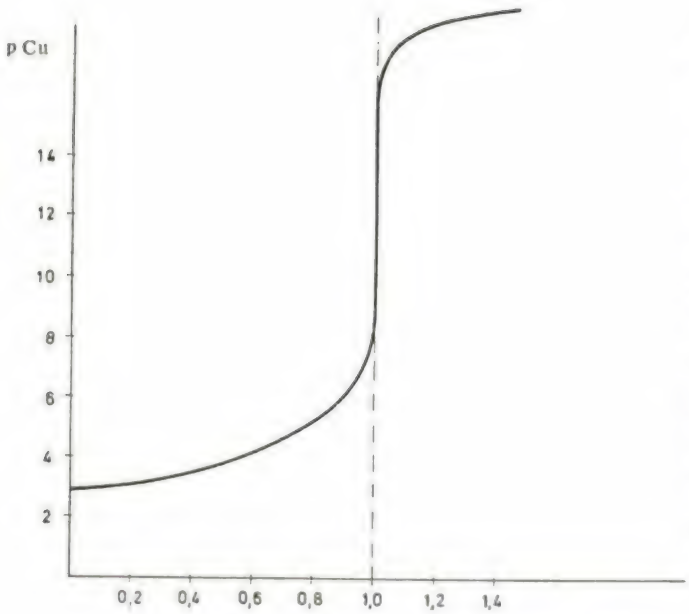
e no segundo

$$Cu(H_2O)_4^{2+} + 1\ \text{trien} \rightleftarrows [Cu(\text{trien})]^{2+} + 4\,H_2O \qquad \Delta = 3$$

omitindo-se as moléculas águas de solvatação das espécies, para maior simplicidade.

Agora não há já razão evidente para que o comportamento do ião Cu^{2+} titulado com «trien» não seja análogo ao do ião hidrónio titulado com uma base e, na verdade, representando $p\,Cu = \log \frac{1}{[Cu]}$ em função do número de moles de titulante adicionado obtém-se uma curva do mesmo tipo das encontradas nas titulações ácido-base — figura 3

É pois evidente que se existir um meio para seguir a concentração do ião metálico livre, neste caso o cobre, a titulação com poliaminas pode

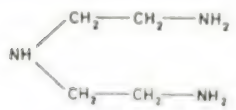


Moles de titulante adicionado/ião-g de Cu^{2+}

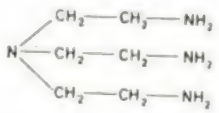
Fig. 3 — Curva de titulação de uma solução 10^{-3} M de ião Cu^{2+} com EDTA

constituir um processso analítico seguro. E assim acontece, realmente, pois a concentração do ião Cu^{2+} pode seguir-se potenciomètricamente ou amperomètricamente e existem mesmo indicadores químicos que respondem a variações da concentração de Cu^{2+} mudando de cor na zona do ponto de equivalência (indicadores metalocrómicos).

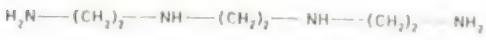
As poliaminas surgem assim como os primeiros reagentes adequados para processos quelatométricos, sendo de facto utilizadas algumas vezes para este fim as seguintes:



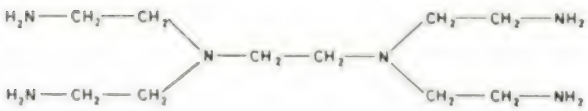
dietilenotriamina: "dien"



Triaminotrietilamina: "tren"



trietilenotetramina: "trien"



pentaetilenohexamina: "penten"

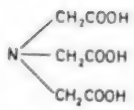
Há, no entanto, alguns aspectos práticos que limitam o emprego destes reagentes; em primeiro lugar estas poliaminas são líquidos de difícil manuseamento e cheiro desagradável e os produtos comerciais estão quase sempre contaminados com outras aminas de massa molecular inferior; por esta razão os pontos de equivaléncia nas titulações de metais com poliaminas são frequentemente mal definidos e de reduzida confiança.

A segunda objecção a pôr ao uso destes complexantes é a sua limitação à titulação de metais que só formam complexos estáveis com ligandos azotados, como o cobre, o níquel, o zinco, etc. Para titulação de outros metais, como os alcalino-terrosos, os lantanidos, o ferro, o alumínio, etc., as poliaminas são perfeitamente inúteis.

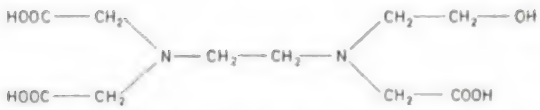
A solução óbvia para este inconveniente é a substituição de alguns átomos de azoto por outros grupos coordenantes, em particular por doadores oxigenados com o que se consegue maior versatilidade de comportamento. Assim, introduzindo grupos carboxilo, obtêm-se ácidos poliaminocarboxílicos, que são produtos sólidos fàcilmente purificáveis e que formam complexos de elevada estabilidade com a maior parte dos metais. Estes reagentes, designados genèricamente por «complexonas» são hoje usados quase exclusivamente nas titulações quelatométricas. Entre eles deve referir-se especialmente o ácido 1,2-diaminoetano tetracético (EDTA), na verdade um dos complexantes mais poderosos que se conhece, dado que reune em si uma série de condições quase ideais: alta basicidade dos seus átomos coordenantes, possibilidade de formação de vários anéis de quelação de cinco membros e disponibilidade de 6 átomos doadores em situação favorável para formar complexos octaédricos — estrutura mais frequente para a maioria dos compostos de coordenação.

O único inconveniente deste produto é a sua baixa solubilidade, mas pode contornar-se esta dificuldade utilizando o seu sal dissódico $Na_2H_2Y.{}_2H_2O$, que no mercado é fornecido com diversos nomes: tritriplex, trilon B, versenato de sódio, etc.

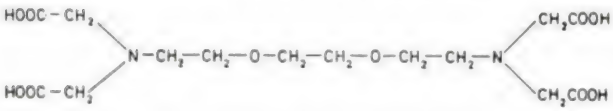
Além desta complexona existem muitas outras — mais de uma centena — mas nem todas têm sido utilizadas como titulantes em métodos quelatométricos. As mais correntes para este efeito além do EDTA, são as seguintes, com os respectivos nomes triviais.



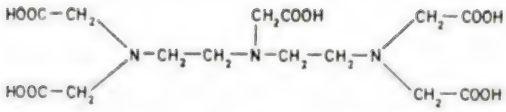
Ácido nitrilotriacético (NITA)



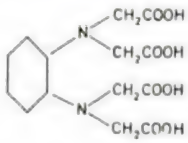
Ácido N - (hidroxietil) etilenodiaminatriacético (HEDTA)



Ácido etilenoglicol bis - (aminoetiléter) - tetracético (EGTA)



Ácido dietilenotriamina pentacético (DTPA)



Ácido ciclohexano - 1,2 - diamina tetracético (DCTA)

Estas complexonas formam quelatos bastante estáveis com diversos metais, mas umas são preferíveis nuns casos e outras noutros. Um dos critérios de escolha é, evidentemente, o valor das constantes de estabilidade estequiométricas dos complexos formados com o metal em causa — Tabela 1. Adiante comentaremos em maior pormenor esses critérios a propósito de alguns exemplos a apresentar.

TABELA 1

Constantes de estabilidade estequiométricas (log K_{ML}) de alguns quelatos de diversas complexonas comerciais (T = 20°C) μ = 0,1 M

	EDTA	NITA	HEDTA	EGTA	DTPA	DCTA
H^+	10,26	9,73	9,72	9,46	10,58	11,70
Mg^{2+}	8,69	5,41	5,78	5,21	9,34	10,32
Ca^{2+}	10,70	6,41	8,14	11,00	10,55	12,50
Sr^{2+}	8,63	4,98	6,92	8,50	9,68	10,54
Ba^{2+}	7,76	4,82	5,54	8,41	8,78	7,99
La^{3+}	15,40	10,37	13,49	15,55	19,96	16,26
Fe^{3+}	25,10	15,87	19,8	—	28,60	27,48
Al^{3+}	16,13	—	—	—	—	17,63
Th^{4+}	23,2	12,40	18,5	—	27	—
Pb^{2+}	18,04	11,26	17,00	14,71	19,05	19,68
Cd^{2+}	16,46	9,54	13,00	16,73	19,00	19,23
Cu^{2+}	18,80	12,68	17,40	17,80	20,50	21,30
Co^{2+}	16,31	10,60	14,40	12,50	19,00	18,92
Ni^{2+}	18,62	11,26	17,00	13,55	20,00	19,40
Zn^{2+}	16,50	10,45	14,50	12,49	18,10	18,67

3 — ESCOLHA DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS «ÓPTIMAS» PARA A REALIZAÇÃO DAS TITULAÇÕES

Pelo que se disse no capítulo anterior, torna-se claro que existe uma semelhança formal entre as curvas de titulação ácido-base e as curvas de titulação quelatométrica, sendo a noção de $pH = -\log_{10}[H^+]$ substituída pela de $pM = -\log_{10}[M^{n+}]$.

Estas curvas permitem decidir se um determinado processo titulométrico é viável e o seu conhecimento tem assim a maior importância, como primeira base para a escolha das condições mais adequadas para a realização das titulações.

Os valores de $[M^{n+}]$ podem, em princípio, ser calculados se for conhecida a constante de estabilidade do complexo ML e as constantes de ionização da complexona. Na verdade

$$K_{ML} = \frac{[ML]}{[M]\,[L]} = \frac{C_M - [M]}{[M]\,[L]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3.1$$

e portanto

$$[M] = \frac{C_M}{1 + K_{ML} \cdot [L]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3.2$$

Acontece porém que, na prática, há muitas vezes necessidade de introduzir outros reagentes na solução, quer para a tamponizar a um pH adequado, quer para impedir a precipitação dos metais a titular.

Estes reagentes, como a amónia, o citrato, o tartarato, etc. podem também actuar como complexantes, e como a sua concentração é geralmente elevada, as constantes de estabilidade definidas pela expressão 3.1 não têm significado.

Na verdade, a concentração total do metal — C_M — deixa de ser

$$C_M = [M] + [ML] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3.3$$

para ser

$$C_M = [M] + [ML] + [MA] + [MA_2] + \ldots\ldots + [MA_n] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3.4$$

sendo A o complexante introduzido.

Assim, os valores das constantes de estabilidade estequiométricas tabelados não representam o equilíbrio *real* que se estabelece na reacção de titulação, e podem conduzir a conclusões erradas se não forem devidamente corrigidos para tomar em linha de conta os efeitos secundários acima referidos.

A correcção é efectuada definindo «constantes de estabilidade aparentes», válidas para as condições prevalecentes num determinado meio e por esta razão também designadas por «constantes condicionais».

Estas constantes são definidas pela expressão

$$K'_{ML} \text{ ou } K_{M'L'} = \frac{[ML]}{[M]'\,[L]'} \quad \ldots\ldots \quad (3.5)$$

sendo

$[M]'$ — concentração total do metal M *não ligado* à complexona L

$[L]'$ — concentração total da complexona *não ligada* ao metal M

Será portanto

$$\begin{aligned} C_M &= [M]' + [ML] \\ C_L &= [L]' + [ML] \end{aligned} \quad \ldots\ldots \quad (3.6)$$

Por outro lado, tem-se:

$$[M]' = [M] + [MA] + [MA_2] + \ldots\ldots + [MA_n]$$

$$= [M]\left\{1 + \overset{A}{\beta}_1 [A] + \overset{A}{\beta}_2 [A]^2 + \ldots\ldots + \overset{A}{\beta}_n [A]^n\right\} =$$

$$= [M]\left\{1 + \sum_{i=1}^{N} \overset{A}{\beta}_i [A]^i\right\} \quad \ldots\ldots \quad (3.7)$$

em que os $\overset{A}{\beta}_i$ são as constantes de estabilidade globais das espécies MA_i.

Se existirem outros complexantes B, haverá ainda que adicionar termos $\overset{B}{\beta}_i\,[B]^i$, como é óbvio.

Fazendo

$$1 + \sum_{i=1}^{N} \overset{A}{\beta}_i\,[A]^i = \alpha_M \quad \ldots\ldots \quad (3.8)$$

virá simplesmente

$$[M]' = \alpha_M \cdot [M] \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3.9)$$

Do mesmo modo, se existir em solução outro metal N que forme complexos com L, ou no caso geral das complexonas, que formam espécies LH_i com o protão, tem-se

$$[L]' = [L] + [LH] + [LH_2] + \ldots\ldots + [LH_n] + [NL] =$$

$$= [L]\left\{1 + \overset{H}{\beta}_1 [H] + \overset{H}{\beta}_2 [H]^2 + \ldots\ldots + \overset{H}{\beta}_p [H]^p + \right.$$

$$+ K_{NL}[N]\Big\} = [L]\Big\{1 + \sum_{i=1}^{p} \beta_i^H [H]^i + K_{NL}[N]\Big\} \quad \ldots\ldots\ldots (3.10)$$

sendo os β_i^H as constantes de formação globais das espécies LH_i e K_{NL} a constante de estabilidade estequiométrica do complexo NL.

Fazendo, como acima,

$$1 + \sum_{i=1}^{p} \beta_i^H [H]^i = \alpha_L \quad \ldots\ldots (3.11)$$

virá

$$[L]' = \alpha_L [L] + K_{NL} \cdot [N]$$

que, no caso de não existir outro metal complexável na solução se reduz a

$$[L]' = \alpha_L [L] \quad \ldots\ldots\ldots (3.12)$$

Podemos agora relacionar as constantes de estabilidade verdadeiras com as «condicionais»; na verdade

$$K'_{ML} = \frac{[ML]}{[M]'\,[L]'} = \frac{1}{\alpha_M \cdot \alpha_L} \cdot \frac{[ML]}{[M]\,[L]} =$$

$$= \frac{K_{ML}\ (^1)}{\alpha_M \cdot \alpha_L} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3.13)$$

Os valores de α_M e α_L, coeficientes de reacções secundárias ou colaterais, dependem apenas dos complexantes utilizados e das condições experimentais (sobretudo do valor de pH do meio e da concentração de A); para os reagentes habituais na quelatometria encontram-se já calculados e tabelados, o que facilita bastante a conversão de constantes estequiométricas em constantes condicionais e vice-versa.

Dado que α_M e α_L são números positivos e, por vezes, elevados, as constantes condicionais são menores que as constantes estequiométricas e o seu valor pode ser tal que torne impraticável um processo aparentemente sugestivo para efectuar determinada titulação, como adiante teremos ocasião de verificar.

Outro efeito há, no entanto, que conduz ao *aumento* da constante de estabilidade condicional, relativamente à constante estequiométrica.

(1) — Para complexos $M_m L_n$ será $K'_{M_m L_n} = \dfrac{K_{M_m L_n}}{\alpha_M^m \cdot \alpha_L^n}$ mas este caso é raro nos quelatos das complexonas.

Referimo-nos ao fenómeno corrente da formação de complexos protonados e de hidroxocomplexos dos tipos MHL e ML(OH).

A ocorrência destas espécies pode também ser tomada em consideração, introduzindo a concentração respectiva na expressão da constante condicional, isto é, considerando valores de

$$[ML]' = [ML] + [MHL]$$

ou

$$[ML]' = [ML] + [MLOH]$$

que figurarão na expressão de K'_{ML} em vez de [ML].

É claro que num e outro caso poderemos também calcular os factores α_{ML} para relacionar as constantes condicionais com as constantes estequiométricas.

Assim, no caso de complexos protonados, será

$$\alpha_{ML}^H = [ML]' / [ML] = \frac{[ML] + [MHL]}{[ML]} =$$

$$= 1 + K_{MHL}^H \cdot [H] \quad \ldots\ldots (3.14)$$

em que

$$K_{MHL}^H = [MHL] / [ML]\,[H]$$

No caso da formação de hidroxocomplexos, será

$$\alpha_{ML}^{OH} = [ML]' / [ML] = \frac{[ML] + [MLOH]}{[ML]} =$$

$$= 1 + K_{MLOH}^{OH}[OH] = 1 + \frac{k_{ML}^H}{[H]} \quad \ldots\ldots (3.15)$$

$$\text{sendo} \quad k_{ML}^H = [H]\,[MLOH] / [ML]$$

Conhecendo os valores de α_M, α_L e α_{ML} podem calcular-se as constantes de estabilidade «condicionais», que permitem avaliar se determinados processos quelatométricos são possíveis, no conjunto de condições experimentais escolhido.

Para esclarecer esta afirmação vejamos como é afectada a curva de titulação de um certo metal pelo valor da constante de estabilidade do complexo formado com o titulante.

Antes do ponto de equivalência, a concentração de metal livre será

$$[M] = [M]' / \alpha_M$$

Mas

$$[M]' = C_M - [ML] = C_M \left(1 - \frac{[ML]}{C_M}\right)$$
$$= C_M (1 - X)$$

Logo

$$[M] = \frac{C_M}{\alpha_M} (1 - X) \quad \ldots . (3.19)$$

sendo $X = [ML] / C_M$ o número de moles de titulante adicionado por ião-grama do metal presente na solução, isto é, a fracção titulada.

No ponto de equivalência, tem-se, por definição, $C_L = C_M$ ou seja $[L]'_{eq.} = [M]'_{eq.}$, dado que $[M]' = C_M - [ML]$ e $[L]' = C_L - [ML]$.

Por outro lado, uma vez que os complexos formados são bastante estáveis, deverá ser $[ML] \sim C_M$.

Então, a partir da definição de constante de estabilidade condicional

$$[M]'_{eq.} = \sqrt{\frac{C_M}{K'_{ML}}}$$

ou

$$[M]_{eq.} = \frac{1}{\alpha_M} \cdot \sqrt{\frac{C_M}{K'_{ML}}} \quad \ldots . (3.17)$$

Além do ponto de equivalência será $[L]' = C_L - [ML]$, ou

$$[L]' = [ML] \left\{ \frac{C_L}{[ML]} - 1 \right\} = C_M \ (X - 1), \text{ pois}$$

$[ML] \sim C_M$ e $\frac{C_L}{[ML]} = \frac{C_L}{C_M}$ é o número de moles de titulante adicionado por ião grama do metal, isto é, a fracção titulada.

Como

$$[M]' = \frac{[ML]}{[L]' \cdot K'_{ML}} = \frac{C_M}{C_M (X-1) \cdot K'_{ML}}$$

virá

$$[M] = \frac{1}{\alpha_M \cdot K'_{ML} (X - 1)} \quad \ldots . (3.18)$$

Deve notar-se que a formação de complexos protonados ou hidroxocomplexos não afecta as expressões obtidas; tudo se passaria do mesmo modo substituindo [ML] por [ML]'.

Utilizando estas expressões poderemos calcular as curvas de titulação quelatométrica de um metal M utilizando K'_{ML} como parâmetro. O resultado apresenta-se na figura 4, devendo notar-se que se considerou $\alpha_M = 1$, uma vez que interessa apenas salientar o efeito de K'_{ML}.

A introdução de α_M resulta, aliás, num deslocamento vertical das curvas da figura 4, sem consequências para as conclusões que se pretendem extrair.

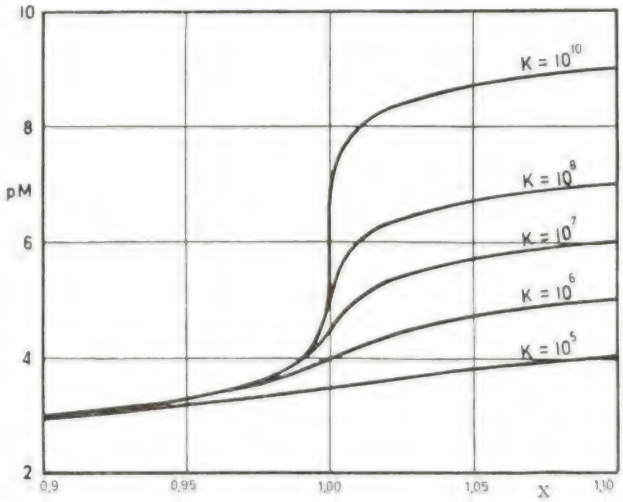


Fig. 4 — Influência do valor da constante condicional dos complexos nas curvas de titulação quelatométrica

Esta figura mostra claramente que o valor limite da constante condicional do complexo ML para o qual ainda se observa uma ligeira inflexão no ponto de equivalência é cerca de 10^5; mesmo assim não é possível utilizar um indicador químico para detectar este ponto, uma vez que, tal como nas titulações ácido-base, a variação de pM não é suficientemente acentuada para assegurar a «viragem» desse indicador. Para este efeito haverá que atingir um valor de K'_{ML} pelo menos da ordem dos 10^7 ou, preferìvelmente 10^8; abaixo destes valores e até ao mínimo de 10^5 só é possível recorrer a um método de cálculo a partir das curvas de titulação para determinar os respectivos pontos de equivalência, o que não é expedito em laboratórios de rotina.

Pode agora compreender-se o importante papel que as constantes condicionais desempenham na teoria dos processos quelatométricos; o primeiro passo a dar na escolha de um determinado processo é realmente a verificação do valor da constante «efectiva» do complexo formado pelo metal a titular com o reagente titulante nas várias condições experimentais possíveis.

A figura 5, ajuda a compreender melhor este ponto

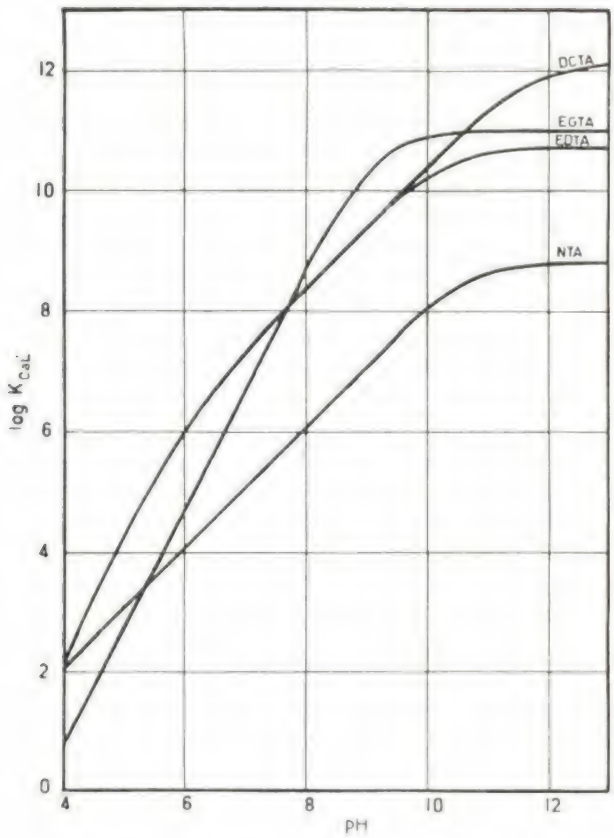


Fig. 5 — Constante de estabilidade condicional dos quelatos de cálcio com complexonas, em função do pH do meio

Verifica-se nesta figura que a constante condicional dos quelatos de cálcio com diversas complexonas varia com o pH do meio; esta variação justifica-se atendendo à variação dos valores de α_L, que se torna maior à medida que $[H^+]$ aumenta, isto é, à medida que o pH diminui.

Realmente, todas as complexonas são ácidos polibásicos fracos, e em solução existe um equilíbrio de competição entre o protão e o ião metálico pelo ligando, que é tanto mais favorável para a primeira espécie quanto maior a sua concentração.

Assim, para valores de pH baixos, a constante de estabilidade condicional é bastante reduzida e inadequada para fins analíticos.

Qualquer que seja a complexona a utilizar haverá que recorrer a valores de pH elevados, pelo menos superiores a 8, para que as titulações sejam possíveis. Quanto mais elevado o pH mais favorável será o valor de K'_{CaL}; a partir de pH $\simeq$ 11 as constantes condicionais coincidem com as constantantes estequiométricas correspondentes. A figura 5 mostra que, nestas condições, deverá ser preferível utilizar o DCTA ou o EGTA em vez do EDTA na titulação do cálcio, sendo qualquer dos três ligandos bastante melhor que o ácido nitrilotriacético; veremos adiante, no entanto, que a escolha das condições experimentais de realização das titulações não é feita exclusivamente na base da constante de estabilidade condicional do quelato formado e que existem ainda outros requisitos a satisfazer.

A variação de K'_{ML} com o pH nem sempre tem o aspecto apresentado na figura 5.

Na figura 6, seguinte, apresenta-se outro exemplo característico.

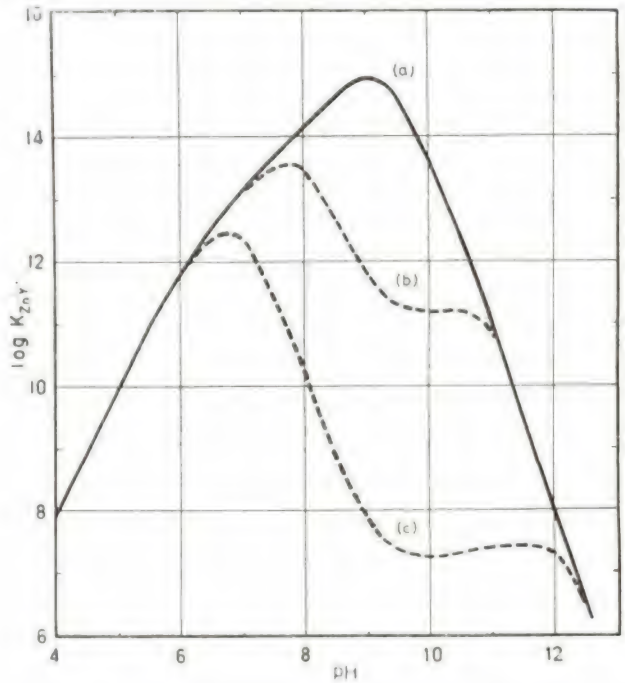


Fig. 6 — Variação da constante condicional do complexo de zinco com o EDTA em função de pH para diversas concentrações de $NH_3 + NH_4^+$

(a) sem NH_3 e NH_4^+, (b) $[NH_3] + [NH_4^+] = 0{,}1$

(c) $[NH_3] + [NH_4^+] = 1$ M

Verifica-se nesta figura que a constante condicional do complexo do zinco com o EDTA varia com o pH da solução, mas de um modo diferente do da figura anterior. Na verdade K'_{ZnL} atinge um valor máximo a pH 9 (curva (*a*)), descendo depois ràpidamente à medida que o pH aumenta. Este facto deve-se à formação de hidroxocomplexos de zinco, que começam a tornar-se importantes para valores de pH daquela ordem de grandeza. O ião hidróxido é um ligando

como qualquer outro e o valor de α_M será função da sua concentração:

$$\alpha_M(OH) = 1 + \beta_1^{OH}[OH] + \beta_2^{OH}[OH]^2 + \ldots \text{ (1)}$$

Na presença de tampões de $NH_3 + NH_4^+$ há ainda a considerar os complexos amoniacais de zinco, de estabilidade considerável, que aumentam ainda mais o valor de α_M, levando a uma redução da constante de estabilidade condicional do complexo Zn-EDTA tanto mais acentuada quanto maior a concentração do tampão.

O exame das curvas da figura 6 mostra pois que, para titular o zinco com EDTA, as condições óptimas exigem um pH da ordem dos 9 na ausência de amoníaco, mas bastante inferior na presença deste complexante, sobretudo para valores de $[NH_3] + [NH_4^+]$ da ordem de 1 M.

Neste caso, para valores de pH superiores a 9, a titulação realizar-se-ia em condições medíocres, uma vez que K'_{ZnL} seria da ordem dos 10^7.

Para completar estas considerações consideremos ainda um terceiro exemplo, onde a formação de hidroxocomplexos do tipo ML(OH), aumenta a constante de estabilidade condicional do complexo ML.

Na figura 7 apresenta-se a curva que exprime a variação da constante condicional do complexo Fe III) — EDTA com o pH do meio. Devido à formação de hidroxocomplexos bastante estáveis do ião férrico e ao reduzido do produto de solubilidade do seu hidróxido, seria de esperar que se obtivesse uma curva semelhante à designada por (a) na figura 6, deslocada para valores de pH mais baixos. No entanto, isso não acontece, porque existe neste sistema um complexo do tipo FeL [OH], que aumenta a constante condicional do complexo FeL.

Na verdade será

$$[ML]' = [ML] + [MLOH] =$$
$$= [ML]\{1 + K_{ML(OH)}[OH]\} = [ML]\,\alpha_{ML}^{OH}$$

sendo [ML]' a concentração do metal ligado a *L* sob qualquer forma.

(1) Se se formarem complexos polinucleares $M_p(OH)_q$ será

$$\alpha_M^{OH} = 1 + \sum_{i=1}^{N} \beta_i^{OH}[OH]^i +$$
$$+ j \sum_{j=2}^{p} \sum_{l=2}^{q} \beta_{jl}^{OH}[OH]^l\,[M]^{j-l}$$

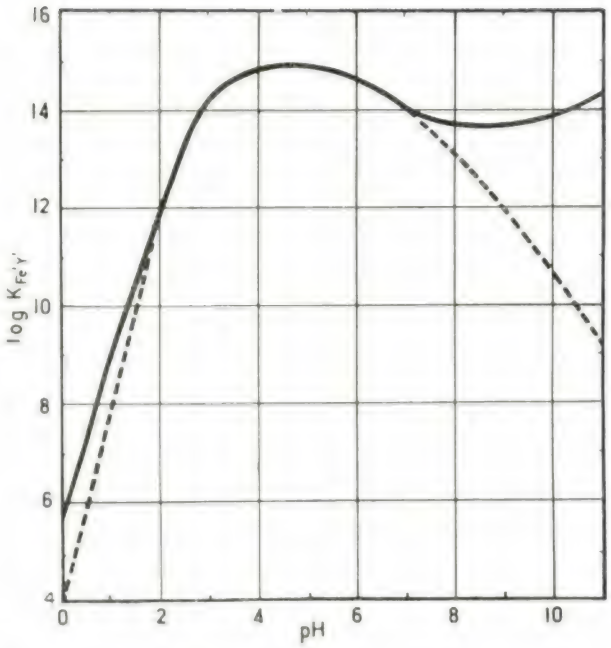


Fig. 7 — Variação da constante condicional do complexo Fe (III) — EDTA com o pH do meio. A curva a ponteado representa a variação que se obteria se não se formassem hidroxocomplexos do tipo FeL(OH) e complexos protonados do tipo FeHL

Para baixos valores de pH há também que ter em conta a formação de complexos protonados FeHL, o que, do mesmo modo, aumenta a constante de estabilidade condicional do complexo FeL.

Posto o problema nestes termos, é fácil escolher as condições óptimas de formação do complexo na reacção base do processo quelatométrico; bastará para isso conhecer as constantes de equilíbrio para todas as reacções possíveis em solução e calcular os valores de α_M, α_L e α_{ML} para com estes obter a constante de estabilidade condicional do complexo. Como dissemos, muitos valores de α_M e α_L encontram-se já tabelados e e a obtenção das constantes condicionais é um problema de simples aritmética.

Nos exemplos que apontámos tornou-se também intuitiva a diferença entre os valores das constantes condicionais e os valores das constantes estequiométricas, que não podem ser utilizadas senão para uma primeira avaliação da viabilidade de um processso quelatométrico.

Na figura 8 apresentam-se diversas curvas que traduzem a variação da constante condicional de vários complexos do ácido 1, 2 — diaminoetano tetracético em função do pH do meio, que mostram mais claramente estas diferenças e evi-

denciam as zonas de pH em que a formação de um determinado complexo pode servir de base a um processo para o doseamento quelatométrico.

A presença de complexantes não foi tomada em consideração e portanto as curvas «reais» podem ser substancialmente diferentes mas nunca mais elevadas, a não ser no caso pouco vulgar da formação de complexos mistos.

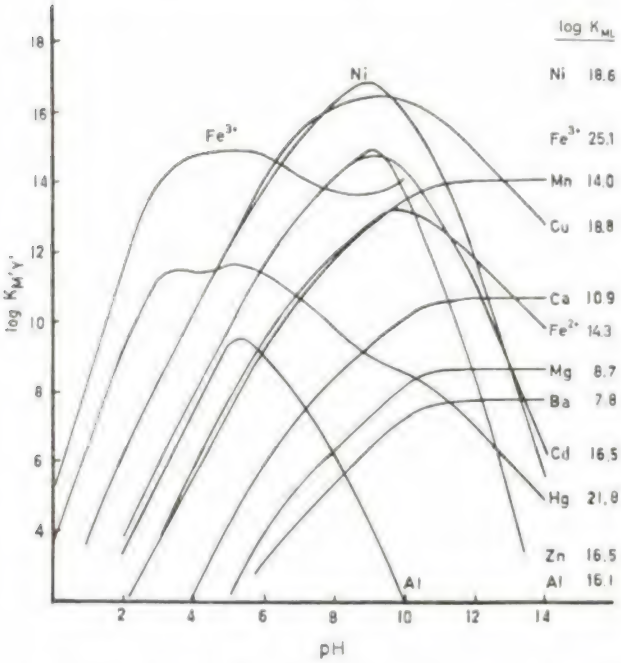


Fig. 8 — Variação da constante de estabilidade condicional dos complexos de diversos metais com o EDTA, em função do pH do meio

Todas estas considerações dizem respeito à selecção das condições experimentais «óptimas» para realizar uma titulação. Não quer isto dizer que outros factores de carácter prático não possam impor restrições e levem a adoptar uma solução de compromisso mais adequada. Alguns destes derivam dos métodos de detecção do ponto de equivalência, que serão objecto da alínea seguinte deste trabalho.

4 — MÉTODOS DE DETECÇÃO DO PONTO DE EQUIVALÊNCIA

Numa titulação quelatométrica, os processos mais práticos para a detecção do ponto de equivalência utilizam ou a variação da concentração de metal livre neste ponto ou a relativa constância da concentração do complexo formado a partir dele. No primeiro caso, a variação da concentração de metal livre pode ser seguida por meio de métodos físicos diversos (amperometria, potenciometria e outros) ou acusada por meio de indicadores químicos de metais ou *metalocrómicos*, como se designam habitualmente.

Trataremos apenas deste último processo de detecção do ponto de equivalência nas titulações quelatométricas, de maior interesse para o analista em laboratórios de rotina.

Aliás, todos os restantes se resumem pràticamente ao traçado da curva de titulação e à determinação algébrica ou gráfica do seu ponto de inflexão.

Indicadores metalocrómicos

A teoria sobre o funcionamento dos indicadores para metais é mais elaborada que a do funcionamento dos indicadores de neutrimetria, até porque, em geral, os primeiros podem também actuar como indicadores em reacções de protólise.

Haverá pois que considerar não só as suas reacções com os metais, caracterizadas por constantes de equilíbrio adequadas, como as suas reacções com o ião hidrogénio, caracterizadas pelas constantes de ionização das formas ácidas do indicador considerado.

A utilização de constantes condicionais permite, no entanto, simplificar enormemente os cálculos conseguindo-se uma homogeneidade do tratamento matemático absolutamente satisfatória.

Consideremos o caso em que o indicador é um ácido do tipo H_jI e que o anião I^{j-} forma um complexo $MI^{(n-j)}$ com o ião M^{n+}.

Definindo, tal como anteriormente, uma constante de estabilidade condicional para este complexo será

$$K'_{MI} = \frac{[MI]}{[M]'\,[I]'} \quad \ldots\ldots\ (4.1)$$

sendo

$[I]'$ — concentração de todas as formas do indicador não ligado a M.

$[M]'$ — concentração de metal sob todas as formas, não ligado ao indicador.

Também do mesmo modo que anteriormente será

$$K'_{MI} = \frac{K_{MI}}{\alpha_M \cdot \alpha_I} \quad \ldots\ldots\ (4.2)$$

em que $\alpha_I = + \sum_{j=1}^{J} \beta_i^H [H]^j$, se não houver outros metais em solução que formem também complexos com este indicador.

Aplicando logaritmos a 4.1, obtém-se

$$\log K'_{MI} = \log \frac{[MI]}{[I]'} + pM' \quad . \; . \; (4.3)$$

O complexo MI tem uma cor diferente de I, por definição de indicador metalocrómico, e a «viragem» teórica dá-se para $[MI] = [I]'$.

Nestas condições

$$pM'_i = \log K'_{MI} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (4.4)$$

ou

$$pM_i = \log K_{MI} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (4.5)$$

sendo pM'_i e pM_i os val res de pM' e pM no ponto de viragem teórica, designando-se por K_{MI} a constante de estabilidade condicional do complexo com o indicador, calculada apenas em relação a I, isto é

$$K_{MI'} = \frac{[MI]}{[M].[I]'} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (4.6)$$

Visualmente, só é possível observar a predominância de uma cor sobre outra de intensidade semelhante, quando a primeira estiver numa concentração cerca de 10 vezes superior; deste modo a «viragem» só se consegue apreciar numa zona de valores de pM, que, segundo a equação 4.3, será dada aproximadamente por

$$\Delta \, pM = \log K_{MI'} \pm 1 \; . \; . \; . \; . \; . \; (4.7)$$

Apliquemos estes resultados a um caso concreto, por exemplo o da titulação do magnésio com EDTA, utilizando como indicador o Negro Eriocromo T.

Este indicador, cuja fórmula já indicámos é um triácido, que podemos representar por H_3I. O primeiro hidrogénio é forte e em solução aquosa não aparece a espécie não ionizada; as outras espécies são ácidos medianamente fracos e com cores diferentes, que ficam em equilíbrio.

$$\begin{array}{ccccc} & pK_2 = 6{,}5 & & pK_3 = 11{,}5 & \\ H_3I \longrightarrow & H_2I^- & \rightleftarrows & HI^{2-} & \rightleftarrows I^{3-} \\ & \text{Vermelho} & & \text{Azul} & \text{Laranja} \end{array}$$

Por outro lado, o complexo com o magnésio corresponde à fórmula MgI^- e é vermelho.

Estas variações de cor poderão apreciar-se melhor num diagrama como o da figura 9, em que se representam os valores de pMg_i para os quais se dá a viragem do indicador em função do pH da solução.

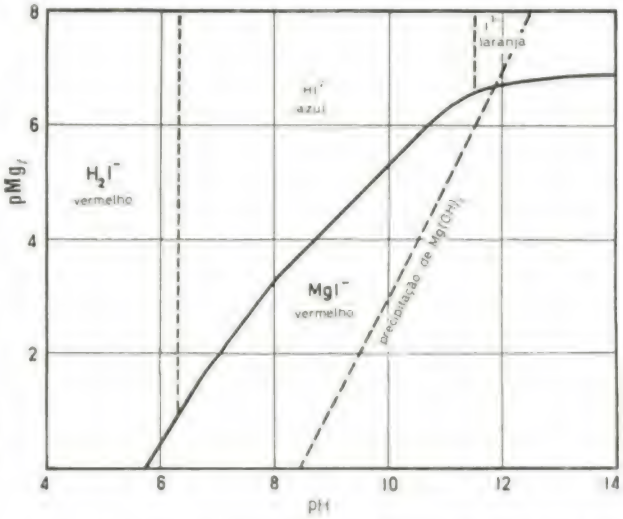


Fig. 9 – Zonas de predominância das várias espécies formadas pelo Negro de Eriocromo T

Estes valores de pMg_i são calculados a partir da equação (4.5), bastando para tal conhecer a constante de estabilidade do complexo MgI ($\log K_{MgI} = 7{,}0$) e as constantes de ionização do indicador ($pK_2 = 6{,}5$ e $pK_3 = 11{,}5$). Na figura representam-se também as transições de cor teóricas para as formas H_2I^-, HI^{2-} e I^{3-} e o limite a partir do qual o produto de solubilidade do hidróxido de magnésio é excedido, resultando portanto a sua precipitação.

Este diagrama permite confirmar as nossas observações anteriores acerca das limitações experimentais às condições óptimas, estabelecidas com base nos valores das constantes de estabilidade condicionais dos complexos formados entre o metal a titular e o titulante. Na verdade, verifica-se agora que para utilizar o Negro de Eriocromo T como indicador não se pode levar o pH acima de 11,5 pois a viragem de cor resultante, de vermelho para laranja, certamente não seria perceptível; aliás a precipitação do hidróxido de magnésio também impede a utilização de valores de pH acima de 12.

A zona óptima situa-se assim entre pH 6,5 e 11,5, em que a viragem se dá de vermelho para

azul; dentro desta zona qualquer valor seria satisfatório, mas a necessidade de obter uma variação de pMg bem definida obriga a utilizar um que seja o mais elevado possível, de tal modo que a constante de estabilidade condicional do complexo MgL seja bem superior a 10^7.

Lògicamente escolher-se-à um valor de pH entre 10 e 11, com o que pMg no momento de viragem será da ordem de 6, isto é $[Mg^{2+}] \simeq 10^{-6}$, o que significa que a titulação é analìticamente «total». Se houvesse outros complexantes em solução, utilizar-se-ia pMg' em vez de pMg e as conclusões seriam idênticas.

Neste caso considerámos apenas a formação de complexos MI entre o metal e o indicador, mas é evidente que se poderão formar outros complexos, como MHI, MI_2, MI_3, etc. Haverá então que alterar as expressões obtidas introduzindo as novas condições.

Será

$$K_{MI} = \frac{[MI]'}{[M]'\ [I]'} \quad \ldots\ldots \quad (4.8)$$

em que [MI]' é a concentração total de indicador ligado ao metal sob qualquer forma e [M]' e [I]' têm os significados anteriores.

Substituindo [MI] pelo seu valor virá, considerando apenas espécies MI_i:

$$K'_{MI} = \frac{[MI] + 2\,[MI_2] + 3\,[MI_3] + \ldots}{[M]'\ [I]'} =$$

$$= K^{verd.}_{M'I'} + 2\ \beta_{M'I'_2}\,[I]' + 3\ \beta_{M'I'_3}\,[I]'^2 + \ldots =$$

$$= i \sum_{i=1}^{N} \beta_{M'I'_i}\,[I_i]'^{(i-1)}$$

Aplicando logaritmos obtém-se

$$\log \frac{[\text{indicador ligado ao metal}]}{[\text{indicador não ligado ao metal}]} + pM' =$$

$$= i \sum_{i=1}^{N} \beta_{M'I'_i}\,[I_i]'^{(i-1)}$$

E

$$pM'_i = i \sum_{i=1}^{N} \beta_{M'I'_i}\,[I]'^{(i-1)} \quad \ldots\ldots \quad (4.9)$$

Esta equação significa que o valor de pM no ponto de viragem teórico do indicador é função da própria concentração do indicador.

Os diagramas pM' — pH em casos deste género, são, evidentemente, mais complicados, mas a sua utilização é análoga à do diagrama simples da figura 9.

Estes diagramas e curvas do tipo das apresentadas na figura 8 permitem assim estabelecer as condições ideais para efectuar uma determinada titulação quelatométrica; tudo quanto se necessita conhecer são as constantes de formação de todas as espécies possíveis envolvendo o metal a titular, o titulante e o indicador.

Daqui a importância que estas constantes possuem para o analista, justificando-se as inúmeras investigações que têm sido conduzidas com o propósito de as obter e elucidar assim os equilíbrios que se estabelecem em solução entre iões metálicos e ligandos.

5 — TITULAÇÕES CONSECUTIVAS

Até aqui considerámos apenas um metal nas soluções a titular; muitas vezes interessa considerar a presença de outros metais, o que poderá fazer-se utilizando um tratamento matemático análogo ao anteriormente desenvolvido.

Sejam, por exemplo, dois metais M_1 e M_2, o primeiro dos quais forma complexos mais estáveis com o titulante. Será portanto $K_{M_1L} > K_{M_2L}$

Vimos já que, para que M_1 possa ser titulado visualmente, deverá ter-se $K'_{M_1L} > 10^7$; a presença do metal M_2 não introduzirá perturbação nas condições impostas quando α_L relativo ao metal M_1 não for apreciàvelmente alterado.

Ora

$$\alpha_L = 1 + \sum_{i=1}^{N} \beta_i^H\,[H^+]^i + K_{M_2L}\,[M_2] \ldots \quad (5.1)$$

Logo, deverá ser $K_{M_2L}\,[M_2]$ desprezável em face de $\sum_{i=1}^{N} \beta_i^H\,[H^+]^i$. Se não for desprezável, o seu valor não deve exceder um limite tal que se torne $K'_{M_1L} < 10^7$.

Além disso, o segundo metal não deve ser titulado antes que o primeiro o seja totalmente, o que, em princípio, pode exprimir se por uma relação determinada entre pM'_1 e pM'_2 no 1.º ponto de equivalência para um valor de $pM'_2 = \log \frac{1}{C_{M2}}$.

Vejamos a que nos conduzem estas condições, admitindo que apenas a presença de M_2 poderá causar eventuais desvios.

Será

$$\log K_{M_1L} = \log K_{M_1L} - \log \alpha_{M_1} - \log \alpha_L -$$

e

$$\alpha_L = 1 + \sum_{i=1}^{N} \beta_i^H [H]^i + K_{M_2L} [M_2] \ldots\ldots 5.2$$

A variação provocada em α_L pela existência de M_2 é

$$\Delta \alpha_L = K_{M_2L} [M_2] \ldots\ldots\ldots 5.3$$

e a razão entre os valores de K'_{M_1L} na presença e na ausência de M_2 será

$$\frac{(M_2)\, K'_{M_1L}}{K'_{M_1L}} = \frac{(M_2)_{\alpha_L}}{\alpha_L} \approx 1 + \frac{K_{M_2L}\,[M_2]}{\sum_{i=1}^{N} \beta_i^H [H^+]^i} \ldots 5.4$$

A alteração de $\log K'_{M_1L}$ só será substancial se o 2.º termo for bastante superior a 1, o que implica $K_{M_2L}\,[M_2] \gg \sum_{i=1}^{N} \beta_i^H [H^+]^i$.

Nestas condições podemos considerar α_L apenas igual a $K_{M_2L}\,[M_2]$ e o valor de K'_{M_1L} será

$$K'_{M_1L} = \frac{K_{M_1L}}{\alpha_{M_1} \cdot K_{M_2L}\,[M_2]} \ldots\ldots 5.5$$

ou

$$K_{M_1L'} = \left(\frac{K_{M_1L}}{K_{M_2L}}\right) \cdot \frac{1}{[M_2]} \ldots\ldots (5.6)$$

Donde

$$\log K_{M_1L'} \approx \Delta \log K + pM_2 \ldots\ldots (5.7)$$

Quer isto dizer que quando um metal M_1 é titulado na presença de outro metal M_2, o logaritmo da constante condicional do primeiro definida em relação a L é igual à diferença entre os logaritmos das constantes de estabilidade estequiométrica dos complexos acrescida do valor de pM_2, desde que a condição

$K_{M_2L}\,[M_2] \gg \sum_{i=1}^{N} \beta_i^H [H^+]^i$ seja obedecida, isto é,

desde que $\alpha_{L(M_2)} \gg \alpha_{L(H)}$

A expressão anterior permite prever a influência do metal M_2 na titulação de M_1. Se não se considerarem outras reacções secundárias, para simplificar, será:

Titulações visuais:

$$\Delta \log K + pM_2 = \Delta \log K + \log \frac{1}{C_{M_2}} > 7$$

Titulações instrumentais:

$$\Delta \log K + \log \frac{1}{C_{M_2}} > 5$$

Se, por exemplo, C_{M_2} for da ordem dos 10^{-2} iões-g/l, deverá ter-se $\Delta \log K \approx 5$ para que a titulação de M_1 decorra sem dificuldades.

Quanto à titulação de M_2 nada há a acrescentar; o complexo M_1L presente não interfere, e as equações que se utilizam são as mesmas já deduzidas para o caso em que existe um único metal em solução.

6 — INTERFERÊNCIAS E SEQUESTRAÇÃO

A sequestração é uma operação analítica que consiste em adicionar a um sistema uma determinada substância que actue selectivamente sobre alguns dos seus componentes, de modo a evitar que estes interfiram numa reacção subsequente a que o sistema é sujeito.

Em quelatometria, a supressão da interferência de um certo metal na titulação de um outro consegue-se adicionando à solução um complexante que forme complexos de estabilidade apreciável com o primeiro metal; o fim em vista é apenas a *redução da constante de estabilidade condicional do complexo do metal interferente com o titulante* a um valor tal que deixe de perturbar a titulação do elemento desejado.

A equação 5.6, deduzida na alínea anterior, pode ser aqui aplicada para verificar até que ponto esta redução da constante condicional tem de ser levada. Na verdade, o metal M_2 pode considerar-se como o elemento interferente que se pretende sequestrar adicionando um agente complexante à solução.

O problema consiste em escolher esse complexante e a concentração a utilizar, de modo que o valor de $\log K'_{M_1L}$ não se torne inferior a um mínimo de 7 (consideramos agora constantes condicionais K'_{M_1L} e K'_{M_2L} dado que introduzimos complexantes auxiliares).

Será então, a partir de

$$K'_{M_1L} = \frac{K'_{M_1L}}{K'_{M_2L}} \times \frac{1}{[M_2]'} \quad \ldots\ldots\ldots (5.6)$$

$$\Delta \log K' + pM'_2 > 7 \quad \ldots\ldots\ldots (5.8)$$

$$\text{sendo } \Delta \log K' = \Delta \log \frac{K'_{M_1L}}{K'_{M_2L}}$$

Se a equação 5.8 se verificar diz se que o metal M_2 foi sequestrado pelo complexante auxiliar, dado que não interfere na titulação de M_1.

Os agentes sequestrantes mais vulgares são o cianeto, a trietanolamina e a triaminotrietilamina («tren»).

Na figura seguinte podemos apreciar a variação dos valores de log K'_{ML} com o pH para uma determinada concentração de triaminotrietilamina — fig. 10.

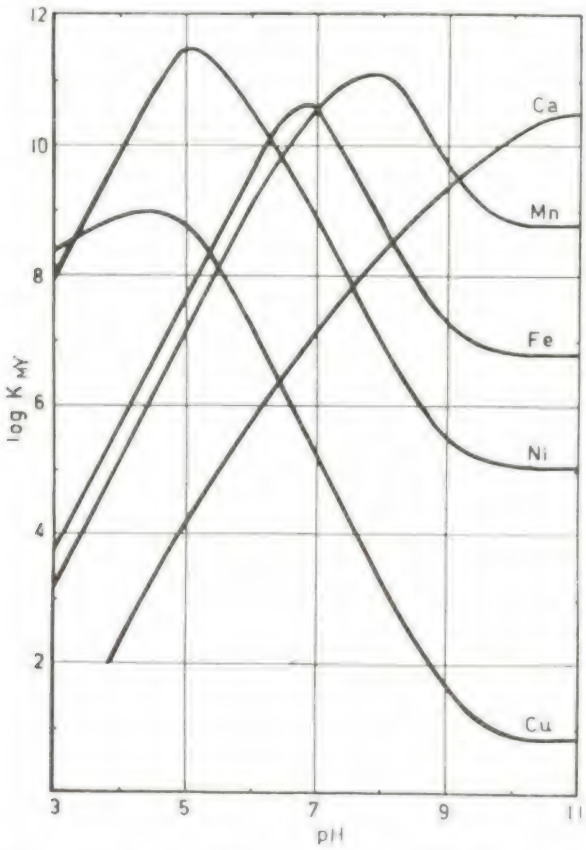


Fig. 10 — Variação da constante condicional de estabilidade dos complexos de Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} e Ca^{2+} com o EDTA na presença da triaminotrietilamina ("tren"), em função de pH. Concentração total de «tren» — 0,1 M

Gráficos deste tipo permitem imediatamente prever se a utilização de um determinado agente complexante é eficiente para impedir a interferência de um metal na titulação de outro.

Por exemplo, na titulação do cálcio a pH 10 e na presença de outros metais, o cobre e o níquel são sequestrados por uma concentração total de «tren» igual 0,1 moles/litro de solução, enquanto que o manganês não é sequestrado e a interferência do ferro (II) também não é satisfatòriamente removida.

Na verdade, a pH 10 tem-se, aproximadamente

$$\log K'_{CaL} = 10{,}5$$
$$\log K'_{MnL} = 8{,}8$$
$$\log K'_{FeL} = 6{,}8$$
$$\log K'_{NiL} = 5{,}1$$
$$\log K'_{CuL} = 0{,}9$$

e para o caso mais desfavorável em que $pM_2 = \log \frac{1}{C_{M_2}}$ supondo C_{M_2} da ordem dos 10^{-2} M, deverá ser $\Delta \log K' > 5$, o que conduz à conclusão anterior. Na prática pM'_2 poderá ter um valor superior (isto é $[M_2]'$ poderá ser menor), o que só torna as condições impostas um pouco menos rigorosas.

De um modo geral poderemos tomar $\Delta \log K' > 4$ como limite aceitável, para concentrações da ordem dos 10^{-2} M.

Antes de concluir esta secção convém fazer duas observações àcerca da nomenclatura utilizada; — a primeira refere-se aos termos «sequestração» e «agente sequestrante» que se usam aqui na mesma acepção dos termos ingleses «masking» e «masking agent» embora tenham sido propostos inicialmente apenas para os metais alcalino-terrosos em reacções de precipitação.

Não há, porém, razão para utilizar estas designações numa acepção tão restrita e nós preferimos, em português, utilizá-las de um modo geral.

A segunda observação refere-se ao fenómeno designado em inglês por «demasking», que poderemos traduzir por «desmascaramento» embora nos pareça preferível o termo «libertação», mais claro e intuitivo.

Este fenómeno consiste na descomplexação de um metal sequestrado por reacção do agente sequestrante com uma segunda substância adicionada à solução, sem que outros metais, também sequestrados, sofram alteração importante no estado em que se encontram. Por exemplo, o

zinco e o níquel podem ser «sequestrados» com cianeto, de tal modo que não são titulados pelo EDTA; no entanto, adicionando formaldeído à solução, este composto reage com o cianeto e leva à dissociação do seu complexo com o zinco, enquanto que o de níquel não é apreciàvelmente afectado sob o ponto de vista da eficiência da sequestração. Nestas condições o zinco já poderá ser titulado com o EDTA sem que o níquel interfira na titulação.

A teoria deste processo é bastante elaborada e só recentemente tem sido desenvolvida; considerá-la-emos em pormenor num futuro artigo desta série.

Bibliografia recomendada

(1) G. Schwarzenbach: «Complexometric titrations», Methuen & Co., Londres 1957 — p. 1-46.

(2) A. Ringbom em Kolthoff e Elving: «Treatise on Analytical Chemistry»— Vol. I, Interscience, New York 1959, p. 543-628.

(3) A. Ringbom: «Complexation in Analytical Chemistry». J. Wiley & Sons., New York, 1963, p. 1-159.

(4) S. Chaberek e A. Martell: «Organic Sequestering Agents», J. Wiley & Sons., New York, 1959, p. 175-294.

(5) J. N. Butler: Ionic Equilibrium — «A Mathematical Approach», Addison—Wesley, Reading, 1964.

Artigos:

(6) M. Tanaka e G. Nakagawa: Anal. Chim. Acta, **32**,123 (1965) e referências indicadas neste artigo.

(7) E. Wanninen: Talanta, **8**, 355 (1961).

(8) H. Diehl: Anal. Chim. **39**, 304 (1967).

(9) C. N. Reilley, R.W. Schnid e F. S. Sadek: J. Chem. Ed. **36**, 555 (1959).

C. D. U. 621.311.5/91

ELEMENTOS SOBRE A PRODUÇÃO E O CONSUMO DE ENERGIA NA REDE ELÉCTRICA NACIONAL (*)

I — Breve nota mensal

No conjunto do sistema, as afluências do mês de Agosto totalizaram 136 GWh, correspondendo-lhes uma probabilidade de serem excedidas da ordem dos 60 % e um coeficiente de produtibilidade de 0,73.

As afluências acumuladas desde o início do ano hidrológico têm uma probabilidade de serem excedidas da ordem dos 69 %.

II — Elementos gerais (GWh)

	a) Mensais 1966	a) Mensais 1967	Variação %
Produção hidráulica (P_h) . . .	390,6	425,6	+ 9
Produção térmica (P_t)	2,8	14,8	—
Produção total (P_T)	393,4	440,4	+ 12
Energia recebida de empresas não pertencentes ao RNC (E_r)	0,4	0,4	— 0
Exportações (Ex)	0,7	1,5	+ 114
Importações (I)	0,0	8,9	—
Saldo importador (S_I)	— 0,7	+ 7,4	—
Consumo em bombagem (C_b) .	0,0	0,0	0
Produção para consumos perman. (P_{cp})	347,3	376,2	(1) + 8,3
Produção para consumos não perman. (P_{cnp}) . . .	45,8	72,0	+ 57
Total	393,1	448,2	+ 74
Coeficiente de hidraulicidade	0,78	0,91	—

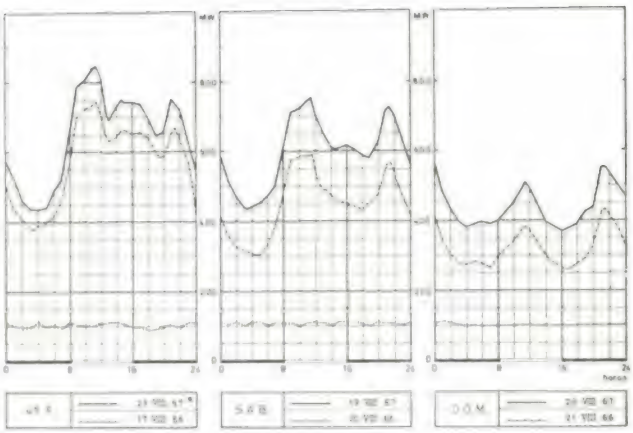
NOTA

(1) O aumento percentual da produção para consumos permanentes, tendo em conta a incidência dos domingos e dias especiais, é respectivamente de 7,5 e 10,3 %.

III — Diagramas de carga dos dias característicos

			4.ª feira: 1966	4.ª feira: 1967
Produção hidráulica		(P_h) MWh	13 951	15 402
Produção térmica		(P_t) MWh	0	0
Produção total		(P_T) MWh	13 951	15 402
Trocas com Espanha	Export.	(Ex) MWh	0	50
	Import.	(I) MWh	0	350
Consum em bomb. hidroel.		(C_b) MWh	0	0
Prod. para cons. perm.		(P_{cp}) MWh	11 575	13 305
Prod. para cons. não perm.		(P_{cnp}) MWh	2 376	2 397
TOTAL		$P_T + (I-Ex)$ MWh	13 951	15 702
Características dos diagramas	$P_T + (I-Ex)$	Potência máx. MW	744	843
		Potência mín. MW	378	439
		Utiliz. da ponta horas	18,7	18,6
		Factor de carga	0,78	0,78
	P_{cp}	Potência máx. MW	636	746
		Potência mín. MW	273	331
		Utiliz. da ponta horas	18,2	17,8
		Factor de carga	0,76	0,74

AGOSTO



IV — Energia armazenada nas principais albufeiras

Albufeiras:	No fim do mês GWh	No fim do mês % (1)
Alto Rabagão	763,7	78,5
Paradela	153,7	69,1
Venda Nova	109,2	85,3
Salamonde	26,1	94,6
Caniçada	29,9	90,3
Vilar	25,4	27,4
Cabril	263,0	77,5
Castelo do Bode	156,7	96,1
Guilhofrei	5,1	61,4
Lagoa Comprida	27,6 (2)	71,4
Santa Luzia	46,3	75,2
Pracana	10,6	82,2
Póvoa	6,3 (3)	44,2
Total { com A. Rabagão . . .	1623,6	76,8
Total { sem A. Rabagão . . .	859,9	75,3

NOTAS

(1) Coeficiente de enchimento em energia das albufeiras.

(2) Inclui 2,6 GWh armazenados em Vale do Rossim no início do mês e 2,9 GWh no fim do mês.

(3) Inclui 1,7 GWh armazenados no açude do Poio no início do mês e 1,1 GWh no fim do mês.

(*) *Elementos extraídos das estatísticas mensais do Repartidor Nacional de Cargas (R. N. C.). As produções e os consumos das empresas do R. N. C. representam cerca de 94 % dos totais do País.*

Resumos dos artigos publicados na Técnica n.º 371

Ano XLII — Outubro 1967

DELGADO DOMINGOS

C. D. U. 532:519.3
536.2:519.3

Métodos variacionais em mecânica dos fluidos e transmissão do calor

Tecnica No. 371 — XLII — 10. 1967, pág. 1-10.

Numa curta introdução o autor refere as motivações que originaram a pesquisa de princípios extremantes em Física e o interesse da sua utilização sob o aspecto aplicado da solução analítica aproximada de problemas em Mecânica dos Fluidos e Transmissão do Calor. Analisa seguidamente através dum exemplo de condução do calor o Teorema de Prigogine para o mínimo de produção de entropia, do qual mostra as limitações e a sua não unicidade, tal como do «potencial local» do mesmo autor e de Glansdorff, como critério de evolução em Física Macroscópia. Com o objectivo do cálculo aplicado é proposta uma formulação variacional-parcial das equações do movimento e da conservação da energia para um fluido newtoniano em regime estacionário. As vantagens e inconvenientes dos métodos variacionais são apresentados.

MARTINS DE OLIVEIRA
XAVIER RODRIGUES

C. D. U. 691.55

Características de alguns gessos nacionais utilizados na construção civil

Técnica No. 371 — XLII — 10. 1967, pág. 33-52.

É preocupação antiga do Laboratório Nacional de Engenharia Civil o estudo das características do gesso de produção nacional e o estabelecimento de especificações de qualidade para este material, de indiscutível interesse para o acabamento das construções.
O conhecimento de frequentes insucessos no comportamento de estuques em edifícios de relativa importância, determinou o início do estudo deste complexo problema.
Nesta primeira parte do estudo procura-se definir o nível de qualidade dos gessos produzidos na metrópole em comparação com o exigido pelas principais normas estrangeiras e salienta-se a necessidade de ensaios sistemáticos que nos permitam aquilatar da constância da sua qualidade e contribuam para o estabelecimento dos limites a prescrever para as suas características químicas e físicas.

LUIS VICENTE

C. D. U. 621.391

Sistema digital para telemedida e registo de grandezas físicas

Técnica No. 371 — XLII — 10. 1967, pág. 11-15.

No presente artigo faz-se a discrição resumida dum sistema digital para transmissão ou registo de grandezas físicas, apresentadas aos terminais sob forma analógica Consideram-se também os condicionalismos de concepção e de características finais.

FRAÚSTO DA SILVA

C. D. U. 545.2

Bases teóricas da quelatometria — I

Técnica No. 371 — XLII — 10. 1967, pág. 53-69

No presente trabalho expõem-se sucintamente os princípios teóricos da quelatometria, cujo conhecimento se considera indispensável para uma correcta interpretação dos factos experimentais e para o eventual estabelecimento de novos métodos em bases cientificamente seguras e intelectuamente satisfatórias.
Nesta primeira parte discute-se a utilização de estabilidade condicionais, a selecção de indicadores metalocrómicos, a realização de titulações consecutivas e a sequestração de interferentes.

CARLOS FLORENTINO

C. D. U. 624.058.2 : 539.374
691.327 : 531.781.2

Princípios teóricos da determinação experimental directa de tensões em meios viscoelásticos. Aplicabilidade ao betão em obra

Técnica No. 371 — XLII — 10. 1967, pág. 17-32.

Analisam-se e reestruturam-se, para o caso de meios viscoelásticos as bases teóricas do método das inclusões para a determinação experimental directa de tensões no interior de sólidos indefinidos sem necessidade do conhecimento do valor exacto do módulo de elasticidade do meio.
Com base nas expressões obtidas, discutem-se os princípios orientadores do projecto de tensómetros para meios viscoelásticos e a aplicabilidade do método a meios mais complexos, como o betão.

Synopsis of articles published in «Técnica» nº 371

XLII — October 1967

Martins de Oliveira
Xavier Rodrigues

UDC 691.55

Characteristics of some portuguese gypsum plasters used in building

Técnica No. 371 — XLII — 10. 1967, pp. 33-52.

It is an old intention of the Laboratório Nacional de Engenharia Civil to study the characteristics of gypsum plaster made in Portugal and the preparation of quality standards for this material, of doubtless interest for building finishes.
This complex problem began now to be studied due to the unsatisfactory behaviour of plasterwork, frequently observed in relatively important buildings. In the first part of this study the quality of gypsum plasters manufactured in Continental Portugal is investigated in comparison with the quality requirements of foreign standards, and attention is drawn to the need of systematic tests for judging if the quality of the products is uniform and for giving data which can be used for setting down limit values of their chemical and physical characteristics.

Delgado Domingos

UDC 532:519.3
536.2:519.3

Variational methods in fluid mechanics and heat transfer

Técnica No. 371 — XLII — 10. 1967, pp. 1-10.

On a short introduction the motivations for the search of extremal principles in Physics are presented as well as their application to the aproximate analytical solution of problems in Fluid Mechanics and Heat Tranfer. Through an example in heat conduction the limitations of Prigogine's Theorem on minimum entropy production are stressed. Its non unicity and that of the «local potential» of Glansdorff and Prigogine as a general evolution criterium in Macroscopic Physics is referred. A new partial-variational formulation for the fluid motion is proposed and the energy equations in steady state are presented. The advantages and disadvantages of variational methods for Fluid Mechanics Transfer problems are summarised.

Luis Vicente

UDC 621.391

Digital system for telemetering and recording of physical quantities

Técnica No. 371 — XLII — 10. 1967, pp. 11-15.

The present paper is a quick description of a digital system wich is intended for transmission and recording of phisical quantities, analog in form at both terminal ends. Reference is also made how conception and final characteristics were conditioned.

Carlos Florentino

UDC 624.058.2 : 539.374
691.327 : 531.781·21

Theoretical principles of the direct experimenta determination of stresses in viscoelastic media. Applicability to «in situ» concrete

Técnica No. 371 — XLII — 10. 1967, pp. 17-32.

The theoretical principles of the method of inclusions for the direct experimental determination of stresses inside indefinite solides, which does not require an accurate knowledge of the modulus of elasticity, are analysed and changed so as to apply to viscoelastic media. From the resulting expressions, the design principles for stressmeters for aplication in viscoelastic media and the applicability of the method to more complex media, like concrete, are discussed.

BIBLIOGRAFIA

Classificadores responsáveis: Carlos Serro, João Pereira, Monteiro da Silva e Sílvio Casal.

Serão criticadas as obras cujo assunto esteja no âmbito da «Técnica» e de que nos sejam enviados dois exemplares.

As revistas recebidas na Redacção, de que se publica uma selecção de fichas de artigos ordenadas pela Classificação Decimal Universal, podem ser consultadas na Biblioteca da A.E.I.S.T.

LIVROS

C. D. U. 338:674.05 (469)

Espectrogramas Industriais — Aplicação na Indústria de Serração de Madeiras, *por A. Augusto Pires e outros*
I. N. I. I., Lisboa, 1967 — 1.ª edição.— 168 págs.

Desde o início das actividades do seu serviço de produtividade, organização científica da produção e do trabalho industrial, que o I. N. I. I. vem chamando a atenção dos diversos sectores da Indústria, e do País em geral, para a circunstância de que todo o êxito do desenvolvimento moderno, e até mesmo da futura sobrevivência dos povos, se acha indissolùvelmente ligado a um corajoso esforço de reconversão de conceitos e métodos de trabalho, nomeadamente em matéria de formação e de organização, tanto à escala individual como nacional.

O presente trabalho insere-se nessa linha de preocupações Trata-se de aplicação de técnica de autodiagnóstico das explorações fabris, pelo recurso a espectrogramas industriais, devidamente adaptada ao caso específico estudado. Reveste-se de inegável interesse para os industriais de serração, podendo ser um bom auxiliar para a resolução dos graves problemas de exploração com que presentemente se defrontam.

V. C. S.

C. D. U. 532 57.08

Neue Hydrometrische Verfahren, *por Horst Andreae*
R. Oldenbourg Verlag — München, 1966 — 4.ª edição — 202 págs. — DM 38.

A obra sobre novos processos hidrométricos do prof. Andreae alcançou a sua 4.ª edição, no espaço de sete anos.

Além de conceitos fundamentais de Hidrologia, inclui uma análise dos processos de medida de água através de aparelhagem concebida e realizada pelo autor. É de notar a utilização dos métodos mais modernos tanto nas medições como no tratamentos dos respectivos resultados. Estes processos apresentam um aumento de precisão em relação aos anteriormente apresentados. Não se trata exclusivamente de um livro técnico, pois que o autor também apresenta os seus métodos e inclui ainda questões fundamentais da Física que estão na base dos problemas de Hidrometria.

E. R.

C. D. U. 621—135

Fluid Mechanics, Thermodynamics of Turbomachinery, por *S. L. Dixon.*
Pergamon Press — Oxford, 1966-213 págs. 25 s.

Na sua quase totalidade este livro segue um curso dado pelo autor a estudantes de Engenharia Mecânica na Universidade de Liverpool.

A sua intenção é apresentar uma introdução à aplicação das leis da termodinâmica e mecânica de fluidos ao estudo das turbomáquinas.

Pela simples enumeração dos seus capítulos se verifica que aborda a maior parte dos problemas gerais das turbomáquinas.

Análise dimensional; semelhança. Termodinâmica básica, mecânica dos fluidos. Cascatas bidimensionais, Turbinas de escoamento axial: teoria bidimensional. Compressores de escoamento axial, bombas e ventiladores; análise bidimensional. Escoamentos tridimensionais em turbomáquinas axiais. Bombas centrífugas, ventiladores e compressores. Turbinas de escoamento radial.

J. S. C.

C. D. U. 621.38

Electrónica Básica.
Livraria Clássica Editora — Lisboa, 1967 — 6 vols.

Trata-se de um curso completo, embora elementar.

Os diferentes assuntos são apresentados ao leitor através de um texto e de numerosas imagens (esquemas e desenhos sugestivos).

As expressões matemáticas — poucas — que surgem no texto são extremamente simples. São necessários conhecimentos básicos de electricidade.

M. S.

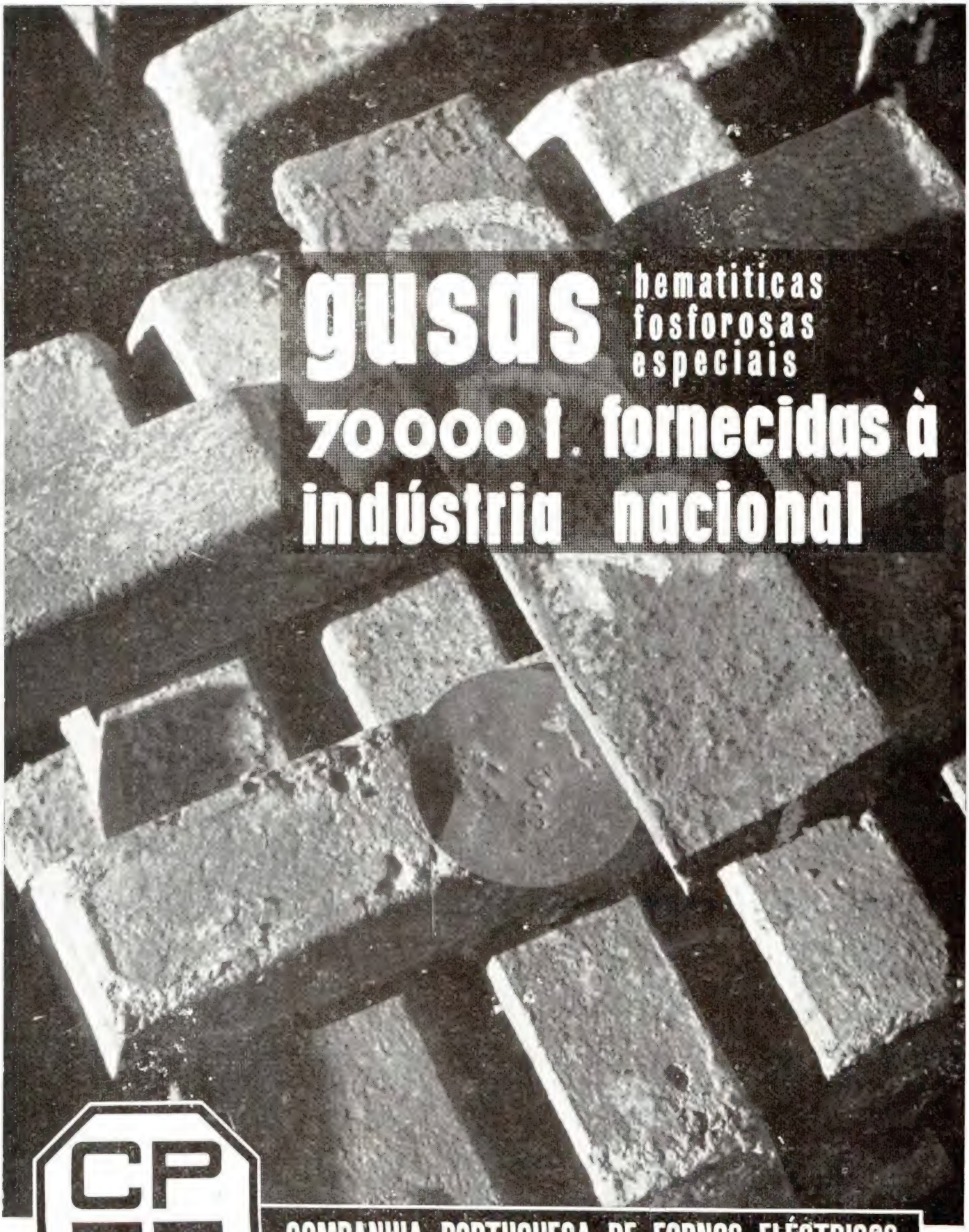
C. D. U. 621.9 (085)

Quien Construye Maquinas, da *Verein Deutscher Maschinenbau — Anstalten e. V.*
Hoppenstedt Wirtschaftsverlag G m b H — Darmstadt, 1967 — 29.ª edição — 1450 págs. — Esc. 72$50.

Este guia de fornecedores de máquinas, ferramentas de precisão e acessórios na Alemanha Ocidental é editado em cinco línguas.

Após um índice alfabético de produtos com perto de duas dezenas de milhares de entradas, encontra-se a lista classificada dos fornecedores, divididos por produtos. No final encontra-se a lista alfabética dos fornecedores.

V. P.



CP
FE

COMPANHIA PORTUGUESA DE FORNOS ELÉCTRICOS

Capital 60 MIL CONTOS S A R L

Largo de S. Carlos, 4 Lisboa · 2

SOCIEDADE DE CONSTRUÇÕES AMADEU GAUDÊNCIO

ESCRITÓRIO E OFICINAS R. ALEXANDRE BRAGA, 4-A LISBOA

ARQUITECTURA E ENGENHARIA

CONSTRUÇÕES CIVIS

•

BETÃO ARMADO E PRE-ESFORÇADO

•

CARPINTARIA MECÂNICA

•

TRABALHOS DE PINTURA E ESTUQUES

Rua Dr. Alexandre Braga, 4-A

Telefones:

P. P. C. A. 56 00 51

End. Telegráfico: «CONSTRUÇÃO»

DEPÓSITO DE MATERIAIS:

Estrada de Moscavide, 17-19

Telefone 38 90 72

LISBOA

SONDAGENS RÓDIO, L.DA

LISBOA

RUA DE S. BENTO, 644-3.º

Telefones: 68 80 96/7/8 ✦ Telegramas: **SETANSOL**

RÓDIO

SONDAGENS GEOLÓGICAS
ESTUDOS GEOTÉCNICOS
ESTACAS GUNITA
CAPTAÇÃO DE ÁGUAS
CONGELAÇÃO DO TERRENO
IMPERMEABILIZAÇÃO DE OBRAS HIDRÁULICAS
CONSOLIDAÇÃO DE FUNDAÇÕES
ABAIXAMENTO DO LENÇOL DE ÁGUA

—//—

Engenheiro Consultor: **Walter Weyermann**

estojos **rotring**

um programa convincente

Uma largura de traço seria pouco. Muitas canetas seriam de mais. E demasiadamente dispendiosas. Por isso: estojos rOtring. Existem composições especiais para desenho de cada especialidade, com larguras de traço normalizadas. Cada composição contém um cabo e várias ponteiras. Muito mais racional para V. Desde a composição básica para estudantes do Ensino Técnico (jogos de três larguras) até ao estojo completo para salas de desenho e estúdios.

Apresentamos um programa que convence. Isto e a qualidade das canetas para tinta da china rOtring são o segredo do nosso sucesso. É por isso que somos tão exigentes em todos os detalhes: cada tubo de escrita é examinado ao microscópio e comprovamos no vácuo todos os depósitos quanto à sua estanquicidade perfeita. Estamos convencidos que assim tem que ser. Porque queremos que V. esteja contente quando desenha com instrumentos rOtring.

rotring

INSTRUMENTOS DE DESENHO PARA TINTA DA CHINA

à venda no comércio da especialidade

Representante: ARTUR WESTHEIMER, Lda
Rua Maria aos Anjos, 48-r/c. — LISBOA-1

Escreva-nos pedindo o catálogo 9 113 B

C. D. U. 691.328.23

Hormigon Pretensado — Proyecto y Construccion, *por F. Leonhardt.*

Instituto Eduardo Torroja de la Construccion y del Cemento — Madrid, 1967 — 1.ª edição espanhola — 762 págs. — U. S. $28.

O livro do professor Leonhardt sobre o betão préesforçado pode considerar-se já como um tratado clássico desta técnica. Elaborado sobre a base dos amplos conhecimentos do autor em todos os ramos da Teoria das Estruturas, e redigido com a paciente e exaustiva minuciosidade germânica, constitui este volume um bom auxiliar para o Engenheiro que deva enfrentar o projecto de estruturas préesforçadas. Constitui também uma documentada iniciação para o Estudante e o novo Engenheiro, que poderão aprofundar depois os seus conhecimentos guiados pela abundante bibliografia que acompanha o texto.

V. C S.

ARTIGOS DE REVISTAS

C. D. U. 004.12 : 51.434 : 541.41 : 547

Basicity of erganic compounds — *R. Pollet.*

Ind. Chim. Belge, 1/67, T. 32, n.º 1, pág. 32/47.

O autor dá uma explicação geral dos assuntos mais interessantes na consideração da noção de «baricidade de compostos orgânicos» no conjunto de química orgânica teórica. Estudam-se nomeadamente definições gerais, métodos de medida, teoria termodinâmica, influência do solvente e de estrutura da base, compostos anfoteros e baricidade em relação aos ácidos de Lewis. Trata igualmente das concepções recentes de «bases doces e duras» e de «afinidade termodinâmica para outros elementos além do hidrogénio».

C. D. U. 004.14 : 681.142 : 539.893 : 624.953

Application of digital computer to design and stress analysis of high pressure vessels — *D. Witkin*

Ind. Chim. Belge, 12-1966, T. 31, n.º 12, pág. 1250-1261

C. D. U. 004.14 : 681.14 : 66.046.8

Die anwendung von computern zur berechnung geschrumpfter und autofrettierter druckgefässe — *G. Luft.*

Ind. Chim. Belge, 11-1966, T. 31, n.º 11, pág. 1129-1135

A realização de processos químicos sob altas pressões que cheguem a milhares de atmosferas, necessita da construção de reservatórios guarnecidos de cabos ou aros metálicos para os quais é necessário um método racional de cálculo com o auxílio de computadores electrónicos.

É o processo desse cálculo que se apresenta e se ilustra por diagramas. A finalidade essencial é chegar a uma repartição uniforme na espessura da parede através duma variação sistemática dos factores decisivos.

C. D. U. 531.781.2 : 539.4.014 : 620.178.3 : 621 436.13-181.2

Estudo das tensões nos grandes motores diesel — *P. Borgeaud.*

Revista Técnica Sulzer, 1966, XIV, n.º 3/4, pág. 119-130.

Exposição sobre os exames de tensões, efectuados em modelos de diferentes componentes dos motores marítimos Sulzer da série R D. Os ensaios em modelos foram completados com medições feitas sobre os próprios motores em marcha e com investigações que incidiram especialmente sobre a resistência das juntas soldadas.

C. D. U. 533.6.011.5

Application de la méthode asymptotique au calcul des dérivées aérodynamiques de stabilité en hypersonique pour un cone circulaire — *Marcel Bourcier*

Note Technique n.º 97 O. N. E. R. A., 1966, pág. 38

Estuda-se o escoamento em torno dum cone circular com movimento vibratório sinusoidal de pequena amplitude, pelo método assimptótico de desenvolvimento em $\frac{\gamma-1}{\gamma+1} + M_{\infty}^{-2}$. Calculam-se as derivadas aerodinâmicas de estabilidade até aos termos lineares em $\frac{\gamma-1}{\gamma+1}$ e M_{∞}^{-2}

C. D. U. 534.61 : 629.13.035

Sur le calcul du spectre de pression sonore maximale émis par les jets stationaires et en vol — *Michel Kobrynski*

Note Technique n.º 108, O. N. E. R. A., 1967, pág. 39

Baseia-se o cálculo do espectro de pressão sonora máxima proveniente dos motores dos aviões a reacção na descolagem, na expressão generalizada da potência acústica emitida por jactos de revolução estacionários e móveis. O cálculo faz intervir as leis da distribuição espacial da energia sonora e as características generalizadas do espectro de pressão sonora máxima linear para uma distância de referência dada (30 m)

C. D. U. 536.483 : 546.291-14 : 621.592-181.2

Uma grande instalação para liquefazer o hélio — *S. Ergenc e Ch. Trepp*

Revista Técnica Sulzer, 1966, vol. XIV, n.º 3/4, pág. 89 - 92

Descreve-se as características de funcionamento e construtivas duma instalação de liquefacção de hélio de grande capacidade intalada nos Estados Unidos.

C. D. U. 539.89 : 66.004.14

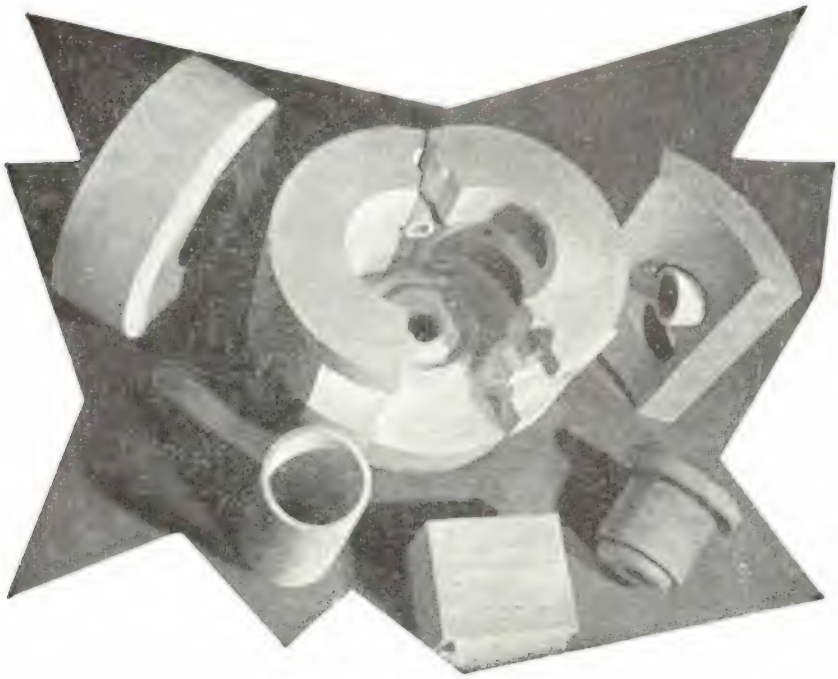
La pression dans l'industrie chimique — *M. I. Eteve.*

Ind. Chim. Belge, 11-1966, T. 31, n.º 11, pág. 1136-1142

Desenvolvem-se neste artigo as diferentes fases da fabricação de corpos forjados monobloco e os processos utilizados para a obturação das extremidades.

a técnica moderna emprega

BETÕES REFRACTÁRIOS



à base dos cimentos

FONDU LAFARGE

e

SECAR 250

porque são

práticos
eficientes
económicos

REFRACTÁRIOS ATÉ 1800° C
REFRACTÁRIOS ISOLANTES ATÉ 1700° C

Os nossos serviços técnicos, especializados, estão à vossa inteira disposição para estudar, sem qualquer encargo da vossa parte, a adaptação dos BETÕES REFRACTÁRIOS a todos os vossos problemas

AGUIAR & MELLO, L.DA

P. do Município, 13-1.º — LISBOA — Tel. 32 11 51/2

C. D. U. 545.2 : 541.8 : 537.57

Principe de titrage en milieu non aqueux — *G. Charlot*
Ind. Chim. Belge, 12-1966, T. 51, n.º 12, pág. 1223-1228.

Mostra-se como se pode estabelecer em primeira aproximação uma escala de pH num solvente ou numa mistura solvente-água conhecendo do solvente as propriedades na água, a acidez e a baricidade além da sua constante dieléctrica.

Descrevem-se escalas gerais de acidez aproximadas.

C. D. U. 545.33 : 621.374

Pulspolarographie — *A. Lagrou e E. Temmerman.*
Ind. Chim. Belge, 1-967, T. 32, n.º 1, pág. 1-16.

Os autores passam em revista a técnica polarografia de impulsão.

C. D. U. 62-135 : 65-253 : 62-755

Equilibragem dinâmica no local dos rotores de turbo-máquinas — *Y. N. Chen.*
Revista Técnica Sulzer, 1966, vol. 14, n.º 3/4, pág. 131-137.

Descreve-se um método simples para a equilibragem dinâmica, no local, dos rotores de turbo-máquinas, que exige apenas dois ou três ensaios de marcha Com este fim, o método eléctrico aplicado na máquina de equilibrar normal é reproduzido mecânicamente. O processo de cálculo por meio de números complexos é explicado depois com o auxílio dum exemplo.

C. D. U. 621.18 : 621.311.22/23

Geradores de vapor para instalações combinadas de vapor e de gás — *R. J. Ecabert.*
Revista Técnica Sulzer, 1966, vol. 14, n.º 3/4, pág. 81-88

Considerações sobre as particularidades de construção dos geradores de vapor nas instalações combinadas de vapor e de gás; avaliação de diversos ciclos; instalações existentes.

C. D. U. 621.313.13 : 621.215.61

Problèmes, état actuel et évolution probable de l'isolement des moteurs de traction — *E. Dünner, K. Nylund, R. Moser.*
Bulletin Oerlikon, 9-1966, n.º 368/369, pág. 11.

C. D. U. 621.313.3

Insertion de connexion équipotentielles entre les champs des moteurs série monophasés d'engins de traction — *H. S. Sien, R. Moser, E. Dünner.*
Bulletin Oerlikon, 9 1966, n.º 368-369, pág. 36

C. D. U. 621.313.322-82.001.41

Site testing of large hydro-electric a. c. synchronons machines — *G. K. Ridley.*
AEI engineering, 11-1-1966, 6, n.º 6, pág. 287.

Descrevem-se os ensaios eléctricos, calorimétricos e de desaceleração de alguns geradores, ensaios esses efectuados «in situ». Descreve-se também o arranque síncrono de um alternador, utilizando uma segunda máquina afastada 30 km.

C. D. U. 621.314.21-71

Le refroidissement des grands transformateurs — *Dobsa J.*
Rev. Brown Boveri, t. 52 (1965), n.º 11-12, p.ª 831-837

O autor indica os factores a considerar na escolha do sistema de refrigeração Compara os vários modos de refrigeração e estuda a distribuição de temperatura nos transformadores. O sistema que assegura uma circulação forçada de óleo através dos enrolamentos e do circuito magnético parece apresentar inúmeras vantagens.

C. D. U. 621.314.21.011.23
621 318.43.011.23

Les réactances homopolaires des transformateurs et bobines d'inductance — *Christoffel M.*
Rev. Brown Boveri, t 52 (1965), n.º 11/12, p. 837-842.

No estudo de um projecto de uma rede em alta tensão, os valores das reactâncias homopolares desempenham um papel importante. O autor mostra que nos transformadores e bobinas de reactância trifásicos do tipo de colunas, as reactâncias homopolares são em geral consideràvelmente inferiores às reactâncias directas correspondentes.

C. D. U. 621.314.21.013.2 : 681.32

Détermination du champ électromagnétique dans les transformateurs au moyen de calculatrices numériques *Pirktl E.*
Rev. Brown Boveri, t. 52 (1965), n.º 11/12, p. 813 à 820; 3 fig. 5 réf. bibl.

O artigo informa-nos sobre os progressos realizados no domínio da determinação, com a ajuda de calculadores numéricos, dos campos eléctricos e magnéticos

C. D. U. 621.314.21.017.71.001.4

Méthodes de mesure utilisées dans l'éssai d'échauffement des transformateurs et ordre de grandeur des erreurs correspondantes — *Huber F.*
Rev. Brown Boveri, t. 52 (1965), n. 11/12, p. 889-896

O aquecimento dos enrolamentos dos transformadores é determinado geralmente por medidas de resistência antes e depois do ensaio de aquecimento. Uma outra possibilidade é a de medir a resistência a quente durante o ensaio, com a ajuda de uma corrente contínua sobreposta à corrente alternada. O autor trata as exigências postas aos vários dispositivos de medida, assim como as vantagens e os inconvenientes dos dois métodos.

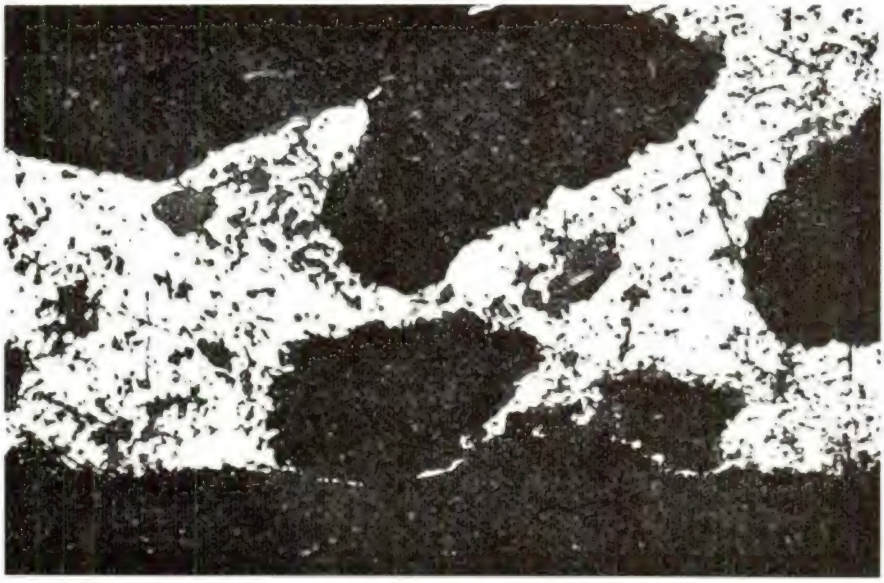
C. D. U. 621.314.21.025.1.042.1

Une nouvelle construction pour les transformateurs monophasés: circuit magnètique en croix — *Germann W. et E. Wagenbichler.*
Rev. Brown Boveri, t. 82 (1965), n.º 11/12, pág. 808-812.

O artigo descreve um novo modelo de circuito magnético para transformadores monofásicos couraçados,

Metal auto-lubrificante «DEVA» para chumaceiras

Pelo Engenheiro WALHUTER



Liga 144 sB 8 do metal DEVA 500 vezes aumentada

As exigências da técnica, no que se refere a materiais de grande rendimento para chumaceiras, estão a aumentar cada vez mais.

O metal DEVA deu, no desenvolvimento desses materiais, um notável passo em frente. Com efeito, o metal para chumaceiras criado pelas Fábricas DEVENTER-WERKE G.m.b.H. oferece uma síntese das propriedades de resistência do metal-base, e das propriedades auto-lubrificantes da matéria lubrificadora nele introduzida Graças a um processo de fabrico especial, não só se conseguiu introduzir a matéria auto-lubrificante, mas também distribuí-la uniformemente por toda a estrutura metálica. Devido à sua constituição, sobreleva este metal os outros materiais auto-lubrificantes, pela sua resistência à temperatura e insensibilidade às mudanças desta. Também porque a matéria auto-lubrificante está contida na própria estrutura do metal, pode este suportar altas pressões específicas derivadas de movimentos muito reduzidos. Se, às propriedades auto-lubrificantes contidas na própria estrutura das chumaceiras, aliarmos uma lubrificação conveniente, conseguir-se-á destas o mais alto rendimento.

Emprega-se no metal DEVA, como matérias auto-lubrificantes principais, a grafite coloidal e o bisulfureto de molibdénio. Em atmosferas oxidantes podem utilizar-se materiais com grafite até 700°C e, com MoS_2, até 420°C. Em atmosferas pouco oxidantes ou isentas de produtos ácidos, o metal DEVA com grafite suporta mesmo temperaturas irradiantes de 1000°C. Pode atender-se na mesma composição metálica simultâneamente às exigências de temperatura e às de corrosão, dispondo-se de diversas qualidades de metais-base, tais como: - Bronze, Latão, Ferro, Níquel, Cupro-Níquel, Ferro-Níquel.

O comportamento do material perante o atrito tem de considerar-se muito bom. O metal DEVA com grafite, em presença da água e gases absorventes, dá valores de fricção que vão de 0,08 a 0,12. Por outro lado, com MoS_2, esses valores vão, em atmosferas muito secas e de grande vácuo, de 0,12 a 0,14. O metal auto-lubrificante DEVA, aliado a produtos de lubrificação corrente, oferece também, onde as exigências de serviço forem desfavoráveis, coeficientes de fricção mais baixos do que os bronzes de chumaceira normais de maior rendimento.

O metal DEVA foi concebido especialmente para partes deslizantes, onde falham os meios de lubrificação e as estruturas de chumaceiras tradicionais. Isto pode acontecer onde hajam de enfrentar-se altas temperaturas, cargas elevadas, serviços isentos de óleo, riscos de explosão, necessidade de asseio da matéria-prima a trabalhar, ou simplesmente dispensa de vigilância.

Segundo as composições, a dureza Brinell oscila entre 55 e 90 Kp/mm^2; a resistência à compressão entre 7 e 14 Kp/mm^2. O coeficiente de dilatação linear ao calor corresponde ao do respectivo metal-base e vai de 12 a 19×10^{-6}. A dilatação do material, apesar de estar nele incorporada a materia autolubrificante, oscila entre 2 e 4 %.

O metal DEVA deixa-se usinar extraordinàriamente bem e as suas características à usinagem assemelham-se às do Bronze e às do Ferro fundido. Pode ligar-se satisfatòriamente a diversos materiais, como por exemplo, por meio de soldadura ou colagem, ao ferro ou ao bronze, ou ainda à borracha ou matérias plásticas, com o fim de se obterem chumaceiras elásticas.

O emprego do metal DEVA oferece alto grau de economia e baixo custo de manutenção. Pode além disso conseguir-se, de forma conveniente, uma grande série de construções de acordo com as necessidades em vista, por meio da utilização de anilhas de metal DEVA.

Fabricante:

DEVENTER-WERKE G. m. b. H.

3572 — Stadt Allendorf

ALEMANHA

Representantes:

SENNA, BOTTO & LEITÃO, L.DA

Rua Nova do Almada, 18-1.°

Telef. 34572 **LISBOA-2**

o circuito em cruz, e mostra as vantagens desta execução sobre as do núcleo com chapas radiais e as do núcleo com chapas paralelas, em relação à diminuição das perdas no ferro e do ruído.

C. D. U. 621.314.21 061.1

Le tenue des transformateurs aux court-circuits — *Dobsa J. et E. Pirktl.*

Rev. Brown Boveri, t. 52 (1965), n.º 11/12, pág. 821-830.

Os autores dão indicações sobre as bases do dimensionamento dos transformadores e sobre algumas particularidades a observar na sua construção, para que resistam aos esforços de curto-circuito.

C. D. U. 621.315.615.2 : 620.197

Protection des huiles des transformateurs contre le vieillissement — *Wolff K.*

Rev. Brown Boveri, t. 52 (1965), n.º 11/12, p. 897-902.

Neste artigo tratam-se as exigências pedidas aos óleos para transformadores, tendo particularmente em conta as condições que se apresentam nos transformadores de alta e de muito alta tensão de serviço. Um exposto sobre a eficácia e a utilidade dos sistemas modernos de isolamento do óleo é seguido de dados sobre as exigências a pedir a um óleo isolante novo.

C. D. U. 621.316.728

Le contrôle des échanges d'énergies active et réactive par des transformateurs de réglage — *Paul Rageth et Rober Kratzer*

Bulletin Sécheron, 1965, n.º 33 f, pág. 13

O artigo descreve a instalação dum grupo de transformadores de regulação longitudinal e transversal e apresenta o cálculo de regulação.

C. D. U. 621.317.735.017.143 : 621.3.048 1

The dielectric lors analyser — a new tool for assessing the quality and condition of high voltage machine insulation — *J. S. Simons.*

AEI engineering, 5-6-1966, vol. 6, n.º 3, pág 140.

O artigo descreve um novo método não destrutivo destinado a determinar a qualidade do isolamento do estator em máquinas de alta tensão.

C. D. U. 621.318.43.027.873.5

Construction et essai des bobines de compensation pour réseau à 735 kV — *Erb W. et D. J. Kraaij.*

Rev. Brown Boveri t. 52 (1965), n. 11/12, p.º 864-875

C. D. U. 621.352.6

Batterie de piles à combustible à haute température avec électrolyte en céramique — *Antonsen Ola, Baukal Werner, Fischer Wilfried.*

Rev. Brown Boveri, t. 53 (1966), n.º 1/2, p. 21 à 30.

Este artigo dá informações sobre o cálculo de tensões de célula e de bateria, assim como sobre o rendimento dum conjunto de um conversor de hidrocarbonetos e de uma bateria de combustível com electrólito sólido.

C. D. U. 621.436 : 662.753·3.001

A utilização de combustíveis pesados nos motores Diesel — *G. Aue.*

Revista Técnica Sulzer, 1966, vol 14, n.º 3/4, pág. 106-118.

O artigo trata dos problemas que se podem apresentar quando da utilização de combustíveis pesados nos motores Diesel, assim como dos meios para os resolver.

Em particular o autor descreve as características de construção que tornam os motores Diesel semi-rápidos aptos para o emprego do combustível pesado.

C. D. U. 621.771.251-83

Merchant mill at the Forsbacka Works of Fagersta Bruks AB — *Doverholt, O., Hakansson, G. and Kleman, I*

ASEA Journal 39 (1966) : 12, pp. 167-173

C. D. U. 622.785-83

Iron-ore pelletising plant at Kiruna — *Westerback, T.*

ASEA Journal 39 (1966): 12, pp. 173-177

C. D. U. 627.8.09 (673)

Esquema geral de aproveitamento hidráulico do Queve (Angola) — *Soares, A. S.*

Fomento (Lisboa) 4 (3) : 211-260, 1966.

Os recursos hidráulicos disponíveis na bacia do Queve, consequentes da abundância de precipitações a cotas elevadas e duma topografia muito favorável, permitem o regadio de algumas dezenas de milhar de hectares e uma produção energética média anual superior a 17 000 GWH que excede o valor da estimativa actualizada para o território metropolitano. Os aproveitamentos agrícolas no planalto revestem dois aspectos fundamentais: — Rega de terrenos de encosta e drenagem de zonas marginais aos pequenos cursos de água, afluentes do Queve. Apesar da propensão para as culturas de sequeiro, o povoamento agrário da região beneficiaria grandemente da realização de pequenos canais e barragens de terra que, pela sua simplicidade, se podem realizar com baixo custo unitário. Na base da vertente de transição entre o planalto e as planícies costeiras, uma vasta zona de terrenos potencialmente ricos, improdutiva e despovoada pela escassez e irregularidade das precipitações, oferece as melhores condições para cultivo totalmente mecanizado. O regadio por gravidade e, simultâneamente, a produção de energia, graduada pelo crescimento do consumo, podem aqui conseguir-se em condições de extraordinário interesse económico. A construção dos grandes aproveitamentos hidroeléctricos, incluídos no «Esquema Geral» estudado, projecta-se para futuro distante, pela exiguidade dos consumos actuais. As possibilidades de aproveitamento com dimensão adaptada ao incipiente desenvolvimento económico geral localizam-se preponderantemente na bacia do Longa e na área compreendida entre o Queve e o Catumbela, em estudo na Brigada de Engenharia da Junta Provincial de Povoamento. O plano de realizações poderá então estabelecer-se para toda a zona centro-oeste de Angola com a extensão de 65 000 km².

técnica

REVISTA DE ENGENHARIA DA ASSOCIAÇÃO DOS ESTUDANTES DO INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

ÍNDICE POR ASSUNTOS DOS ARTIGOS PUBLICADOS

NÚMEROS 361 A 370 VOLUME XXIX OUTUBRO 1966 A JULHO 1967

Artigo	N.º	Data	Pág.
0 — GENERALIDADES			
C. D. U. 001.891 : 378			
Dos objectivos do ensino superior e da investigação ligada ao ensino. Alguns problemas fundamentais. *M. Abreu Faro*	365	2-67	211
3 — CIÊNCIAS SOCIAIS			
C. D. U. 330.19			
Algumas considerações sobre os aspectos políticos do desenvolvimento económico . . . . . *Luis Arouca*	370	7-67	491
C. D. U. 378 : 001.891			
Dos objectivos do ensino superior e da investigação ligada ao ensino. Alguns problemas fundamentais. *M. Abreu Faro*	365	2-67	211
C. D. U. 395.84			
Ao Professor Ferreira Dias . . . . *Luis Almeida Alves*	362	11-66	93
5 — CIÊNCIAS PURAS			
51 — Matemática			
C. D. U. 512.831 : 621.313			
L'analyse matricielle des machines électriques . . . . . *Manuel Garrido*	369	6-67	443
C. D. U. 512.831 : 624.04			
Elementos sobre análise matricial de estruturas reticuladas em regime linear . . . . . *Artur Ravara*	361	10-66	19
	362	11-66	81
C. D. U. 517.521.2			
Um apontamento sobre séries útil para o cálculo de limites . . . . . *Bento Leal*	363	12-66	129
C. D. U. 517.9 : 536.2			
A equação de calor em coordenadas esféricas . . . . . *A. Bento Leal*	368	5-67	429
C. D. U. 518.5 : 532.27			
Cálculo de caudais a partir de medições de áreas e velocidades numa secção dum rio, programado com vista à utilização dum ordenador IBM 1620 . . . . . *Valente da Silva*	361	10-66	29
C. D. U. 518.5 : 621.375			
Amplificadores operacionais em computação electrónica analógica . . . *A. de Carvalho Fernandes*	365	2-67	223
C. D. U. 518.5 : 624.07			
A computação linear e o cálculo das estruturas . . . . . *Correia de Araújo*	367	4-67	355
C. D. U. 519.4 : 54			
Algumas aplicações da teoria dos grupos à Química . . . . . *J. C. Gonçalves Calado*	364	1-67	191
	365	2-67	259
C. D. U. 519.2 : 621.396.622.7			
Detecção dum processo estocástico estacionário normal do tipo Markov num detector de envolvente . *J. M. Jervis Pereira*	370	7-67	525
C. D. U. 519 : 622.1			
Presentation des variables régionalisés . . . . . *G. Matheron*	368	5-67	401
53 — Física			
C. D. U. 532.27 : 518.5			
Cálculo de caudais a partir de medições de áreas e velocidades numa secção dum rio, programado com vista à utilização dum ordenador IBM 1620 . . . . . *Valente da Silva*	361	10-66	29

Artigo N.º Data Pág.

C. D. U. 534.44 : 534.781

Espectro e distribuição da fala . . . 368 5-67 419
Rebelo Simões
Cabral da Fonseca
António de Mello

C. D. U. 535.243 (546.282) : 553.555

Determinação espectrofotométrica da sílica nas crés 366 3-67 295
Edite Coelho

C. D. U. 536.1

Temperatura, calor e energia interna 364 1.67 153
Sales Luis

C. D. U. 536.2 : 517.9

A equação de calor em coordenadas esféricas 368 5-67 429
Álvaro Bento Leal

C. D. U. 536.75 : 530.12

Tensor energia-impulsão entrópica . 363 12-66 97
Sales Luis

C. D. U. 536.753 : 532.517

O mínimo de produção de entropia no escoamento uniforme dum fluido newtoniano 362 11-66 61
J. Delgado Domingos

C. D. U. 539.262

A investigação da estrutura das soluções de electrólitros por meio da difracção dos raios X 362 11-66 78
Alves Marques
e *Maria Alves Marques*

C. D. U. 539.374 : 624.058.2
531.781.2 : 691.327

Princípios teóricos da determinação experimental directa de tensões em meios viscoelásticos. Aplicabilidade ao betão em obra 370 7-67 509
Carlos Florentino

54 — **Química**

C. D. U. 54 : 519.4

Algumas aplicações da teoria dos grupos à Química 364 1-67 191
365 2-67 259
J. C. Gonçalves Calado

C. D. U. 543.42 : 546.621

Sobre a determinação do alumínio pelo cromazurol S 370 7-67 533
Edite Coelho

55 — **Geologia**

C. D. U. 550.834

Problemas de excitação e medida nos métodos vibratórios de prospecção 366 3-67 289
Guimarães Correia

Artigo N.º Data Pág.

C. D. U. 551.245

Determinação do espaçamento das diaclases de um sistema 365 2-67 235
Nuno F. Grossmann

C. D. U. 552 : 624.131.25

Caracterização geotécnica das rochas 366 3-67 279
Décio Tadeu

C. D. U. 553.555 : 535.243 (546.282)

Determinação espectrofotométrica da sílica nas crés 366 3-67 295
Edite Coelho

6 — **CIÊNCIAS APLICADAS**

621.3 — **Engenharia Electrotécnica**

C. D. U. 621.3.049.75

Realização de circuitos impressos . . 369 6-67 473
Marta de Sequeira

C. D. U. 621.313

Les liaisons internes des machines électriques à commutation 368 5-67 391
Manuel Garrido

C. D. U. 621.313

La théorie dynamique des machines électriques 367 4-67 331
Manuel Garrido

C. D. U. 621.313:512.831

L'Analyse matricielle des machines électriques 369 6-67 443
Manuel Garrido

C. D. U. 621.374.3

Circuitos lógicos de resistências — Transistor. Dimensionamento . . . 364 1-67 159
Luis Vicente

C. D. U. 621.375:518.5

Amplificadores operacionais em computação electrónica analógica . . . 365 2-67 223
A. de Carvalho Fernandes

C. D. U. 621.391

Códigos separáveis ou ùnicamente decifráveis, primitivos ou imediatamente decifráveis 363 12-66 119
Gustavo de Castro

C. D. U. 621.391

Introdução aos sistemas digitais . . 365 2-67 251
366 3-67 307
367 4-67 383
Luis Vicente

C. D. U. 621.396.622.7:519.2

Detecção dum processo estocástico estacionário normal do tipo Markov num detector de envolvente . 370 7-67 525
J. M. Jervis Pereira

Artigo N.º Data Pág.

622 — **Exploração de Minas**

C. D. U. 622.1 : 519

Présentation des variables regionalisés 368 5-67 401
G. Matheron

624 — Engenharia civil

C. D. U. 71 [378]

O ensino de urbanização para formação e informação dos engenheiros civis 366 3-67 273
M. da Costa Lobo

C. D. U. 624.04 : 512.831

Elementos sobre análise matricial de estruturas reticuladas em regime linear 361 10-66 19
362 11-66 81
Artur Ravara

C. D. U. 624.043 [699.841]

A consideração das solicitações sísmicas no dimensionamento das estruturas 361 10-66 7
A. de Campos e Matos

C. D. U. 624.058.2 : 539.374
691.327 : 531.781.2

Princípios teóricos da determinação experimental directa de tensões em meios viscoelásticos. Aplicabilidade ao betão em obra 370 7-67 509
Carlos Florentino

C. D. U. 624.07 : 518.5

A computação linear e o cálculo das estruturas 367 4-67 355
Correia de Araújo

C. D. U. 624.072.2

Vigas em consola 363 12-66 103
J. Brasão Farinha

C.D.U. 624.072.23

Vigas de eixo rectilíneo com cargas excêntricas 366 3-67 299
J. Brasão Farinha

C.D. U. 624.131 (469)

A mecânica das rochas em Portugal 362 11-66 45
Manuel Rocha

C. D. U. 131.25 : 552

Caracterização geotécnica das rochas 366 3-67 279
Décio Tadeu

C.D.U. 624.131.25 (063)

I Congresso da Sociedade Internacional de Mecânica das Rochas — Discurso proferido na sessão inaugural 361 10-66 1
Manuel Rocha

C. D. U. 624.131.25 : 624.131.376

Recta de Coulomb mais provável obtida por ensaios triaxiais de rotura 368 5-67 113
Peres Rodrigues

C. D. U. 624.155.001

Método gráfico-analítico para a determinação das solicitações em maciços de duas estacas 363 12-66 113
J. Madeira Costa

C. D. U. 624.21.057.6

Procédé suprimant l'emploi classique des cintres dans la construction des arcs et des voutes de ponts en béton armé ou non armé 361 10-66 37
Paul Dupont

627.8 — **Barragens**

C. D. U. 627.821.043 [691.32]

Barragem em betão. Estudo da directriz dum arco 364 1-67 183
Valente da Silva

66 — **Indústrias Químicas**

C. D. U. 66.007.1

O engenheiro químico e a indústria 367 4-67 321
Mercier Marques

C. D. U. 661.257 — 25

Estudo de um sistema de comando automático para o circuito de secagem e absorção de uma fábrica de ácido sulfúrico 364 1-67 167
365 2-67 239
367 4-67 373
Virgilio Igreja

69 — **Indústria de construção**

C. D. U. 691.175

A utilização de materiais plásticos na construção civil 369 6-67 477
Fortunato Baptista

7 — BELAS ARTES

71 — **Urbanismo**

C. D. U. 71 [378] : 624

O ensino da urbanização para formação e informação dos engenheiros civis 366 3-67 273
M. da Costa Lobo

72 — **Arquitectura**

C. D. U. 728.003

Aspectos actuais da habitação económica 369 6-67 457
Ranito Catalão

LISTA CLASSIFICADA DE ANÚNCIOS

Neste número continua a «Técnica» a sua secção de publicidade — a *lista classificada de anúncios* — destinada a facilitar a procura por parte dos clientes.

Estas páginas amarelas ficam abertas aos nossos leitores, que nelas podem anunciar a sua firma e endereço, ao preço de 50$00 por número. Quanto aos nossos anunciantes, é com muito gosto que lhes concedemos grátis a inscrição na lista.

CONSTRUÇÃO CIVIL

CONSTRUTORES CIVIS

— **Construções Técnicas, Lda.**
P. do Município, 13-3.º — Tel. 36 65 06

— **Fundações Franki**
R. Braamcamp, 13-3.º — Lisboa — Tel. 73 41 12.

— **Soc. Const. Amadeu Gaudencio, Ld.ª**
R. Dr. Alexandre Braga, 4-A — Lisboa
Telef. 4 31 91 — 92 — 93.

— **Soc. de Pré-Fabricação e Obras Gerais Novobra**
Av. Estados Unidos da América, 100-5.º D — Telef. 77 48 32 / 76 64 46 — Lisboa 5

ESCAVADORAS

— **Guedes & Almeida**
Rua Aurea, 181-2.º — Tel. 32 78 45 — Lisboa 2

— **S. T. E. T. — Soc. Técnica de Equipamentos e Tractores, Ld.ª**
Prior Velho — Sacavém — Tel. 2 51 00 01/4.

FUNDAÇÕES

— **Construções Técnicas, Lda.**
Pr. do Município, 13-3.º — Tel. 36 65 06

— **Empresa de Sondagens e Fundações Teixeira Duarte, Ld.ª**
Av. da República, 42-8.º
— Telef. 77 70 86/7 e 77 12 65 — Lisboa

— **Empresa Ultramarina de Sondagens e Fundações**
R. S. Pedro de Alcantara, 1 — Tel. 32 46 93 e 21 32 56 — Lisboa — Luanda — Lourenço Marques — Beira.

— **Fundações Franki, Lda.**
R. Braamcamp, 13-3.º — Lisboa — Tel. 53 41 12.

— **Johann Keller**
R. dos Bem Lembrados - Cascais — Tel. 28 01 46

— **Sondagens e Fundações, A. Cavaco, Lda.**
R. Rodrigo da Fonseca, 62-r/c — Lisboa 1
Tel. 55 38 73 — 5 95 62 — 73 35 45.

— **Sondagens Ródio**
Rua de S. Bento, 644-3.º — Lisboa
Tel. 68 80 96/7/8

— **Sopecate**
R. do Arsenal, 146, 2. — Lisboa.
Tel. 3 40 10 - 32 02 08

IMPERMEABILIZAÇÃO

— **Empresa de Produtos Asfálticos**
R. Filipe Folque, 10-1.º — Lisboa — Tel. 73 01 56.

INSTRUMENTOS DE PRECISÃO

— **Kern — W. Schmidt**
R. Bela Vista à Lapa, 65 — Tel. 67 66 61 — Lisboa

— **Wild Portugal, Ld.ª**
Praça das Águas Livres, 8, s/l 6 — Lisboa 2 — Tel. 68 11 27.

ISOLAMENTO TÉRMICO E ACÚSTICO

— **ISOLA**
Av. António Augusto de Aguiar, 17, 2.º e 3.º esq.
Tel. 53 71 91 — Lisboa.

— **SETH, Ld.ª**
R. Filipe Folque, 10-1.º — Lisboa — Tel. 73 01 56

MOBILIÁRIO

— **Fábrica Portugal**
R. Febo Moniz

SONDAGENS

— **Construções Técnicas, Lda.**
Pr. do Município, 13-3.º — Tel. 36 65 06

— **Empresa de Sondagens e Fundações Teixeira Duarte, Ld.ª**
Avenida da República, 42-8.º
Telef. 77 70 86/7 e 77 12 65 — Lisboa

— **Empresa Ultramarina de Sondagens e Fundações**
R. S. Pedro de Alcântara, 1 — Tel. 32 46 93 e 21 13 56 — Lisboa — Luanda — Lourenço Marques — Beira.

— **Fundações Franki, Lda.**
R. Braamcamp, 13-3.º — Lisboa — Tel. 53 41 12

— **Johann Keller**
R. dos Bem Lembrados - Cascais — Tel. 28 01 46

— **Sondagens e Fundações, A. Cavaco, Lda.**
R. Rodrigo da Fonseca, 62-r/c — Lisboa 1
Tel. 55 38 73 — 5 95 67 — 73 35 45.

— **Sondagens Ródio, Ld.ª**
Rua de S. Bento, 664-3.ª — Lisboa
Tel. 68 80 96/7/8.

— **Sopecate**
R. do Arsenal, 146-2.º — Lisboa.

CONSTRUÇÕES METALO-MECANICAS

CONSTRUTORES METALO-MECÂNICOS

— **Construções Metalo-mecânicas MAGUE Ld.ª** — Alverca

— **LISNAVE**
Rocha do Conde de Óbidos — Lisboa

— **Sociedade Industrial Metalúrgica**
R. de S. Tiago, 1

REPARAÇÕES E CONSTRUÇÕES NAVAIS

LISNAVE
Rocha Conde de Óbidos — Lisboa

EQUIPAMENTO ELECTRICO

— **AEG — Lusitana de Electricidade**
R. João Saraiva, 4-Tel. 71 11 71/71 40 01-Lisboa.

— **ASEA**
Rua de Artilharia Um, 104-4.º Dt. — Lisboa — Tel. 68 90 17/8/9.
R. do Campo Alegre, 144, Porto — Tel. 6 21 06/9

— **Electrotécnicos Reunidos**
Avenida João XXI, 64 — Lisboa.

— **Jayme da Costa, Ld.ª**
R. dos Correeiros, 14 — Lisboa — Tel. 32 70 35
Praça da Batalha, 12 — Porto — Tel. 2 28 12.
Cx. Postal 5174 — Luanda — Tel. 47 43.

— **Siemens — Companhia de Electricidade**
Avenida Almirante Reis, 65
Telef. 53 69 21/0 — Lisboa

— **Soc. de Elec. Brown Boveri**
R. Sá da Bandeira, 481-2.º — Tel. 2 34 11 - Porto

— **Sociedade Michäelis de Vasconcelos, Ld. — Oerlikon**
Av. Marquês de Tomar, 94 — Lisboa.
P. da Liberdade, 114 — Porto.

— **União Eléctrica Portuguesa**
R. Alexandre Herculano, 244 — Porto.
R. Rosa Araújo, 35 — Lisboa.

BATERIAS

— **TUDOR — Soc. Port. de Acumuladores**
Av. Fontes Pereira de Melo, 12
Tel. 5 19 47 — Lisboa.

DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA

— **União Eléctrica Portuguesa**
R. Alexandre Herculano, 244 — Porto.
R. Rosa Araújo, 35 — Lisboa.

ELÉCTRODOS

— **Electro-Arco, Ld.ª**
R. Silva Carvalho, 239 — Lisboa — Tel. 68 36 49.
R. do Bolhão, 216 — Porto — Tel. 2 12 77.

INSTALAÇÕES

— **Isolux, Lda.**
R. Gonçalves Crespo, 33, 3.º — Lisboa
R. de Sá da Bandeira, 551, 4.º — Porto.

— **Jayme da Costa, Ld.ª**
R. dos Correeiros, 14 — Lisboa — Tel. 32 70 35
Praça da Batalha, 12 — Porto — Tel. 2 28 12.
Cx. Postal 5174 — Luanda — Tel. 47 43.

— **SIEMENS — Companhia de Electricidade**
Av. Almirante Reis, 65—Tel. 53 69 21/0—Lisboa

ISOLAMENTOS

— **Empresa Electro-Cerâmica, S.A.R.L.**
L. Barão de Quintela.

SOLDADURAS

— **Electro Arco**
R. Silva Carvalho, 239 — Lisboa
R. do Bolhão, 216 — Porto

TELECOMUNICAÇÕES

— **A E G Lusitana de Electricidade**
R. João Saraiva, 4—Tel. 71 11 71/71 40 10-Lisboa

— **Empresa Técnica de Equipamentos Eléctricos, S.A.R.L.**
R. Rodrigo da Fonseca, 110, r/c — Lisboa — Tel. 68 60 72.
R. Sá da Bandeira, 766-1.° E — Porto — Tel. 2 48 18

— **MEC — Fábrica de Aparelhagem Industrial, Ld.ª**
Santa Iria de Azóia.

EQUIPAMENTO INDUSTRIAL

— **ALBA — Fábricas Metalúrgicas**
Albergaria-a-Velha — Tel. 5 22 06/7

— **DEMAG — Soc. Comercial Romar**
Trav. da Galé, 9 — Tel. 63 56 70 — Lisboa.
Santa Iria de Azoia

— **MEC — Fábrica de Aparelhagem Industrial, Ld.ª**
Santa Iria de Azóia

— **S. T. E. T.—Soc. Técnica de Equipamentos e Tratores, S. A. R. L.**
Prior Velho—Sacavem—Tel. 2510001/4.

CORRENTES

— **Auto - Lusitania**
Av. da Liberdade, 73 - 79 — Lisboa.

— **Harker Sumner**
L. do Corpo Santo, 18
Tel. 32 48 23 — Lisboa.

MÁQUINAS-FERRAMENTAS

— **Soc. Portuguesa de Válvulas**
R. Academia de Ciências, 5 — Lisboa.
Tel. 3 17 10.

INDÚSTRIAS QUÍMICAS

— **Imperial Chemical Industries**
Rua Filipe Folque, 2-1.° — Tel. 53 89 55 - Lisboa

— **Hoechst Portuguesa, Ld.ª**
Av. Sidónio Pais, 379 — Porto.

FELTROS

— **FANAFEL — Fábrica Nacional de Feltros Industriais**
Estrada de S. João — Ovar

TÊXTEIS

— **FANAFEL — Fábrica Nacional de Feltros Industriais, Ld.ª**
Estrada de S. João — Ovar.

LIVROS TECNICOS

—**TECNICA**
Avenida Rovisco Pais — Lisboa
Tel. 77 54 49

MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

AÇOS ESPECIAIS

— **A. Johnson & C.ª (Portugal), Ld.ª**
P. José Fontana, 11-1.° —Lisboa —Tel. 53 70 15/ /6/7/8.
R. Dr. António Granjo, 160/168-Porto-Tel. 5 46 69

— **ALBA — Fábricas Metalúrgicas**
Albergaria-a-Velha
Telef. 5 22 06/7

— **Companhia Portuguesa de Trefilaria**
R. do Instituto Industrial, 18-1.°, Dt.° — Lisboa
Tel. 67 12 24/5.

— **Companhia Portuguesa de Fornos Electricos**
L. S. Carlos, 4-2.°

— **Deva — Senna, Botto & Leitão, Ld.ª**
Rua Nova do Almada, 14
Telef. 34 572 — Lisboa

— **Heliaço**
R. S. Julião, 41-4.° — Tel. 36 78 17 — Lisboa.

BETÃO

— **Companhia Portuguesa de Trefilaria**
R. do Instituto Industrial, 18-1.°, Dt.° — Lisboa
Tel. 67 12 24/5.
Lisboa 1

— **Empresa Cimentos de Leiria**
R. Braamcamp, 7 — Lisboa. — Tel. 5 91 61/66.

— **Heliaço**
R. S. Julião, 41-4.º — Tel. 36 78 17 — Lisboa.

— **Sociedade Portuguesa CAVAN**
R. de D. Estefânia, 94-A — Lisboa — Tel. 4 78 12 e 5 01 29.

CIMENTOS

— **CIBRA — Cimentos Brancos**
Tv. do Corpo Santo, 15 — Lisboa — Tel. 32 04 64.
R. do Bonjardim, 205 — Porto — Tel. 2 57 79.

— **Empresa de Cimentos de Leiria**
R. Braamcamp, 7 — Lisboa — Tel. 5 91 61/66.

— **Secil**
R. do Comércio, 156 — Lisboa 2 — Tel. 32 82 01/2/3

MATERIAIS PRÉ ESFORÇADOS

— **CERVAL — Cerâmica de Vale de Lobos, Ld.ª**
Av. Joaquim António de Aguiar, 41-5.º D.
Tel. 53 11 38 — Lisboa.

— **Soc. de Pré-fabricação e Obras Gerais Novobra, Ld.ª**
Av. E. U. da América, 100-5.º-E.
Tel. 77 48 32/76 64 46 — Lisboa.

ARTIGOS DE ESCRITÓRIO E ESCOLAR

— **J. J. Silva & Irmão, Lda.**
Rua Silva Carvalho, 232-B — Lisboa
Tel. 65 2750 / 68 06 71

— **Rotring — Representante Artur Westheimer** — Lisboa.

— **Kern — W. Schmidt**
R. Bela Vista à Lapa, 65,
Tel. 67 66 61 — Lisbo.

— **Wild Portugal**
Praça das Águas Livres, 8-s/l.
Tel. 68 11 27 — Lisboa.

Empresa de Sondagens e Fundações

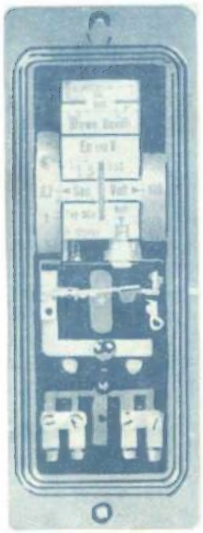
TEIXEIRA DUARTE, L.DA

AV. DA REPÚBLICA, 42, 8.º
TELEFS. 77 70 86/7 e 77 12 65

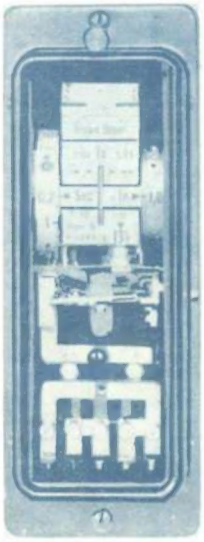
LISBOA

Protegei as vossas máquinas, aparelhos, e instalações, dos perigos externos e internos utilizando relés

BROWN BOVERI

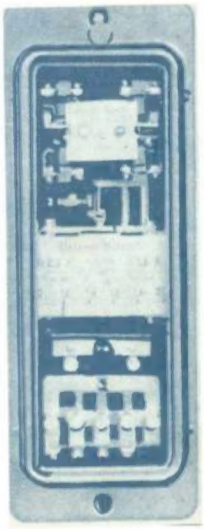


Sobretensão

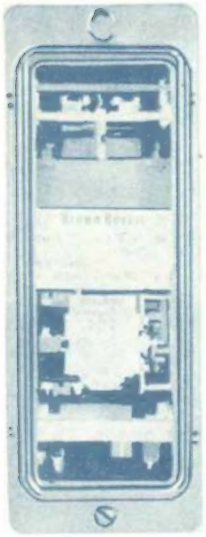


Sobrecarga curto-circuito

Sobrecarga termico

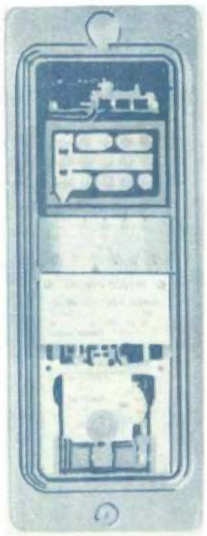


Sobrecarga instantâneo



Frequência

Cargas assimétricas



Diferencial

Terra

Os nossos Serviços Técnicos podem auxiliar a resolver os vossos problemas sobre protecções.